



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0027410

(51)⁸ C07C 2/30; C07C 11/107; B01J 31/22; (13) B
C07B 61/00

(21) 1-2017-03778

(22) 23/03/2016

(86) PCT/JP2016/059246 23/03/2016

(87) WO2016/158621 06/10/2016

(30) 2015-066777 27/03/2015 JP

(45) 25/02/2021 395

(43) 26/02/2018 359A

(73) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (JP)

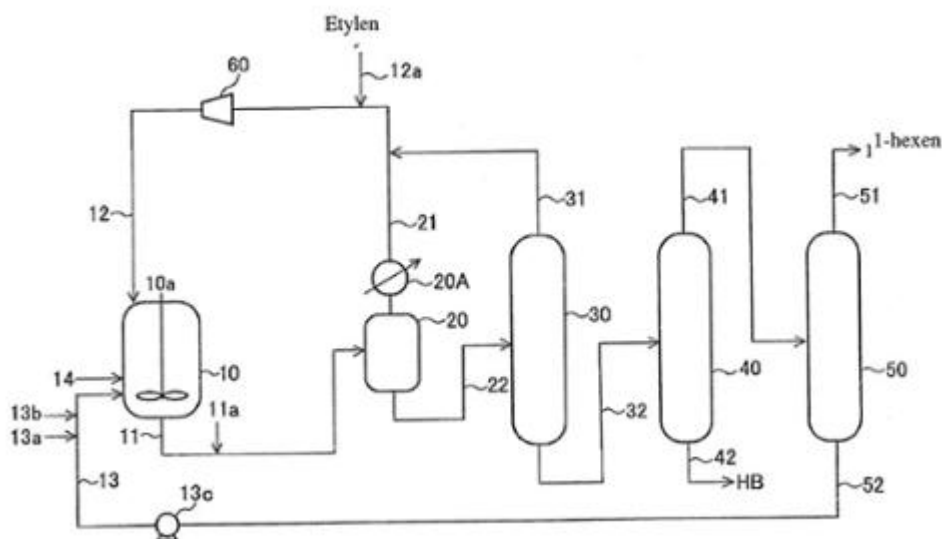
1-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 1008251, Japan

(72) EMOTO Hiroki (JP).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT OLIGOME α -OLEFIN

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất oligome α -olefin, bao gồm bước thực hiện phản ứng trùng hợp ở mức thấp α -olefin với sự có mặt của chất xúc tác chứa hợp chất chứa nguyên tử clo (d) và dung môi phản ứng, trong đó các hợp chất chứa nguyên tử clo (d) bao gồm ít nhất hai hợp chất có tốc độ suy hao nguyên tử clo đặc trưng được cấp theo tỷ lệ đã định trước. Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất một cách có hiệu quả oligome α -olefin có độ chọn lọc cao và hiệu suất cao đối với oligome α -olefin đồng thời ức chế sự giảm hoạt tính xúc tác theo thời gian.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất oligome α -olefin.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Oligome α -olefin thường được sản xuất bởi phương pháp bao gồm phản ứng trùng hợp ở mức thấp α -olefin với sự có mặt của chất xúc tác và dung môi phản ứng. Ví dụ, phương pháp sản xuất 1-hexen đã được mô tả bao gồm phản ứng trime hoá etylen với sự có mặt của chất xúc tác chứa hợp chất crom, hợp chất pyrol, hợp chất alkyl nhôm, và hợp chất chứa halogen và dung môi phản ứng, và ví dụ về hợp chất chứa halogen bao gồm halogenua của hydrocacbon mạch thẳng (Tài liệu sáng chế 1), hợp chất benzyl được halogen hoá (Tài liệu sáng chế 2), và dietyl nhôm clorua (Tài liệu sáng chế 3).

Ngoài ra, tài liệu sáng chế 4 mô tả phương pháp sản xuất 1-hexen bao gồm phản ứng trime hoá etylen với sự có mặt của chất xúc tác chứa hợp chất crom, hợp chất pyrol, hợp chất alkyl nhôm, hợp chất chứa halogen, và cả olefin được halogen hoá và dung môi phản ứng.

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: JP-A-8-134131

Tài liệu sáng chế 2: JP-A-2011-219474

Tài liệu sáng chế 3: WO2005/082816

Tài liệu sáng chế 4: JP-A-2014-159391

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Trong quy trình sản xuất oligome α -olefin bao gồm phản ứng trùng hợp ở mức thấp α -olefin, việc nâng cao hơn nữa độ chọn lọc oligome α -olefin và hiệu suất oligome α -olefin và cải thiện sự giảm hoạt tính xúc tác theo thời gian là điều được mong muốn.

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất một cách có hiệu quả oligome α -olefin với độ chọn lọc cao đối với oligome α -olefin và hiệu suất cao đối với oligome α -olefin cùng với việc ức chế sự giảm hoạt tính xúc tác theo thời gian, trong quy trình sản xuất oligome α -olefin bao gồm phản ứng trùng hợp ở mức thấp α -olefin.

Kết quả của các nghiên cứu kỹ lưỡng và chuyên sâu nhằm giải quyết các vấn đề nêu trên, các tác giả sáng chế đã thấy rằng các vấn đề nêu trên có thể được giải quyết bằng cách sử dụng chất xúc tác cho phản ứng trùng hợp ở mức thấp α -olefin chứa hợp chất chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a), hợp chất chứa nguyên tử nitơ (b), hợp chất alkyl nhôm (c), và hợp chất chứa nguyên tử clo (d), trong đó hợp chất chứa nguyên tử clo (d) gồm hai hoặc nhiều hợp chất có tốc độ suy hao nguyên tử clo khác nhau liên quan đến khả năng dễ phản ứng với hợp chất alkyl nhôm (c) theo tỷ lệ đã định trước tương ứng.

Cụ thể, sáng chế đề cập đến các phương án [1] tới [7] sau.

[1] Phương pháp sản xuất oligome α -olefin, bao gồm bước thực hiện phản ứng trùng hợp ở mức thấp α -olefin với sự có mặt của chất xúc tác chứa hợp chất chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a), hợp chất chứa nguyên tử nitơ (b), hợp chất alkyl nhôm (c), và hợp chất chứa nguyên tử clo (d) và dung môi phản ứng, trong đó:

các hợp chất chứa nguyên tử clo (d) gồm ít nhất hai hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm hợp chất hydrocarbon được clo hoá và hợp chất chứa nguyên tử kim loại thông thường được clo hoá, và hợp chất chứa nguyên tử clo (d) có thành phần chủ yếu là hợp chất hydrocarbon được clo hoá,

tốc độ suy hao nguyên tử clo của hợp chất hydrocarbon được clo hóa trong các hợp chất chứa nguyên tử clo (d) được xác định bằng phương pháp đo ở dưới điều kiện bằng hoặc cao hơn so với tốc độ suy hao nguyên tử clo của 1,1,2,2-tetrachloroetan,

các hợp chất chứa nguyên tử clo (d) gồm ít nhất hai hợp chất gồm hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) và hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2)

có tốc độ suy hao nguyên tử clo thấp hơn so với tốc độ suy hao nguyên tử clo của hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1), và

hợp chất chứa nguyên tử clo (d) được cấp vào hệ phản ứng trùng hợp sao cho hàm lượng của hợp chất chứa nguyên tử clo (d) tính theo nguyên tử kim loại chuyển tiếp trong hệ phản ứng trùng hợp này nằm trong khoảng từ 2 đương lượng mol đến 50 đương lượng mol, và tỷ lệ giữa lượng hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2) và tổng lượng hợp chất chứa nguyên tử clo (d) nằm trong khoảng từ 1%mol đến 49%mol:

Phương pháp đo tốc độ suy hao nguyên tử clo của hợp chất hydrocacbon được clo hóa

Sau khi 15mL dung dịch đã được tạo ra bằng cách pha loãng hợp chất hydrocacbon được clo hóa cần đo bằng dung môi phản ứng tới 0,10mol/L được bổ sung vào 60mL dung dịch đã được tạo ra bằng cách pha loãng hợp chất alkyl nhôm (c) bằng dung môi phản ứng tới 0,15mol/L, toàn bộ hỗn hợp này được khuấy ở 80°C trong 2 giờ, sau đó nồng độ còn lại của hợp chất hydrocacbon được clo hóa cần đo được phân tích bằng phép sắc ký khí, và tốc độ suy hao nguyên tử clo mà ở đó nguyên tử clo trong hợp chất hydrocacbon được clo hóa cần đo được chiết bởi hợp chất alkyl nhôm (c) được xác định theo lượng còn lại của hợp chất hydrocacbon được clo hóa cần đo và thời gian phản ứng.

[2] Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo phương án [1] nêu trên, trong đó hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) chứa hợp chất chứa nguyên tử kim loại thông thường được clo hoá và hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2) là hợp chất hydrocacbon được clo hoá.

[3] Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo phương án [1] nêu trên, trong đó cả hai hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) và hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2) đều là hợp chất hydrocacbon được clo hoá.

[4] Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo phương án [2] hoặc phương án [3] nêu trên, trong đó hợp chất chứa nguyên tử clo (d) gồm ít nhất một

hợp chất trong số hợp chất hydrocacbon no được clo hoá và hợp chất benzyl được clo hoá.

[5] Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo phương án bất kỳ trong số các phương án [1] tới [4] nêu trên, trong đó hợp chất alkyl nhôm (c) là trietyl nhôm.

[6] Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo phương án bất kỳ trong số các phương án [1] tới [5] nêu trên, trong đó kim loại chuyển tiếp trong hợp chất chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a) chứa crom và hợp chất chứa nguyên tử nitơ (b) chứa hợp chất pyrol.

[7] Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo phương án bất kỳ trong số các phương án [1] tới [6] nêu trên, trong đó α -olefin là etylen và oligome α -olefin là 1-hexen.

Theo quy trình sản xuất oligome α -olefin bao gồm phản ứng trùng hợp ở mức thấp α -olefin của sáng chế, oligome α -olefin có thể được sản xuất một cách có hiệu quả với độ chọn lọc oligome α -olefin là cao và hiệu suất oligome α -olefin là cao cùng với việc ức chế sự giảm hoạt tính xúc tác theo thời gian.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 thể hiện sơ đồ quy trình sản xuất oligome α -olefin theo một phương án của sáng chế.

Fig.2 là đồ thị thể hiện mối liên quan giữa $((d)-2)/(d)$ [%mol] và hoạt tính xúc tác [g/g-Cr] trong ví dụ 9 và các ví dụ so sánh 3 và 4.

Fig. 3 là đồ thị thể hiện mối liên quan giữa $((d)-2)/(d)$ [%mol] và hoạt tính xúc tác [g/g-Cr] trong các ví dụ 10 tới 12 và các ví dụ so sánh 5 và 6.

Mô tả chi tiết sáng chế

Tiếp theo, các phương án theo sáng chế được mô tả một cách chi tiết. Tuy nhiên, sáng chế không chỉ giới hạn ở các phương án sau đây, và nó có thể được thực hiện với các cải biến khác nhau nằm trong phạm vi của sáng chế.

Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo sáng chế là phương pháp sản xuất oligome α -olefin, phương pháp này bao gồm bước thực hiện phản ứng trùng hợp ở mức thấp α -olefin với sự có mặt của chất xúc tác chứa hợp chất chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a), hợp chất chứa nguyên tử nitơ (b), hợp chất alkyl nhôm (c), và các hợp chất chứa nguyên tử clo (d) và dung môi phản ứng, trong đó các hợp chất chứa nguyên tử clo (d) gồm ít nhất hai hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất hydrocacbon được clo hoá và các hợp chất chứa nguyên tử kim loại thông thường được clo hoá nhưng hợp chất chứa nguyên tử clo (d) có thành phần chủ yếu là hợp chất hydrocacbon được clo hoá. Cụ thể là, các hợp chất chứa nguyên tử clo (d) gồm ít nhất hai hợp chất là hợp chất hydrocacbon được clo hoá và ít nhất một hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất chứa nguyên tử kim loại thông thường được clo hoá và các hợp chất hydrocacbon được clo hoá khác với hợp chất hydrocacbon được clo hoá nêu trên.

Tốc độ suy hao nguyên tử clo của hợp chất hydrocacbon được clo hóa được xác định bằng phương pháp đo ở dưới đều bằng hoặc cao hơn so với tốc độ suy hao nguyên tử clo của 1,1,2,2-tetracloetan, và các hợp chất chứa nguyên tử clo (d) gồm ít nhất hai hợp chất đã nêu trên là hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) và hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2) có tốc độ suy hao nguyên tử clo thấp hơn so với tốc độ suy hao nguyên tử clo của hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1).

Ngoài ra, hợp chất chứa nguyên tử clo (d) được cấp vào hệ phản ứng trùng hợp sao cho hàm lượng của hợp chất chứa nguyên tử clo (d) tính theo nguyên tử kim loại chuyển tiếp trong hệ phản ứng trùng hợp này nằm trong khoảng từ 2 đương lượng mol đến 50 đương lượng mol và tỷ lệ giữa lượng hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2) và tổng lượng hợp chất chứa nguyên tử clo (d) nằm trong khoảng từ 1 %mol đến 49 %mol.

Phương pháp đo tốc độ suy hao nguyên tử clo của hợp chất hydrocacbon được clo hóa

Sau khi 15mL dung dịch đã được tạo ra bằng cách pha loãng hợp chất hydrocacbon được clo hóa cần đo bằng dung môi phản ứng tới 0,10mol/L được bổ sung vào 60mL dung dịch đã được tạo ra bằng cách pha loãng hợp chất alkyl nhôm (c) bằng dung môi phản ứng tới 0,15mol/L, toàn bộ hỗn hợp này được khuấy ở 80°C trong 2 giờ, sau đó nồng độ còn lại của hợp chất hydrocacbon được clo hóa cần đo được phân tích bằng phép sắc ký khí, và tốc độ suy hao nguyên tử clo mà ở đó nguyên tử clo trong hợp chất hydrocacbon được clo hóa cần đo được chiết bởi hợp chất alkyl nhôm (c) được xác định theo lượng còn lại của hợp chất hydrocacbon được clo hóa cần đo và thời gian phản ứng.

Tức là, lượng còn lại (mol) của hợp chất hydrocacbon được clo hóa cần đo được trừ ra khỏi lượng đã nạp (mol) của hợp chất hydrocacbon được clo hóa cần đo để xác định lượng (mol) hợp chất mà nguyên tử clo đã giải phóng ra từ nó và tốc độ suy hao nguyên tử clo có thể được tính toán bằng cách lấy lượng này chia cho thời gian phản ứng.

Cơ chế

Theo sáng chế, hiệu quả ức chế sự giảm hoạt tính xúc tác theo thời gian và nâng cao độ chọn lọc và hiệu suất của oligome α -olefin đạt được bằng cách sử dụng hai hoặc nhiều hợp chất có tốc độ suy hao nguyên tử clo bằng hoặc cao hơn so với tốc độ suy hao nguyên tử clo của 1,1,2,2-tetracloetan để làm hợp chất chứa nguyên tử clo (d) là một trong số các hợp phần của chất xúc tác và sử dụng hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) có tốc độ suy hao nguyên tử clo cao và hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2) có tốc độ suy hao nguyên tử clo thấp hơn so với tốc độ suy hao nguyên tử clo của hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) ở dạng kết hợp. Chi tiết của cơ chế này là chưa rõ ràng nhưng có thể được phỏng đoán như sau.

Do hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) có tốc độ suy hao nguyên tử clo cao là ưu việt về tính chất giải phóng nguyên tử clo, nên hợp chất này sẽ cung cấp một cách kịp thời nguyên tử clo trong hệ phản ứng để tạo ra chất có hoạt tính xúc tác cùng với các hợp phần khác của chất xúc tác. Ví dụ, trong trường hợp

hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) là hexachloroetan, thì nó cung cấp nguyên tử clo và tự nó trở thành tetrachloroetylen. Một cách ngẫu nhiên, tốc độ suy hao nguyên tử clo của hexachloroetan là bằng hoặc cao hơn tốc độ suy hao nguyên tử clo của 1,1,2,2-tetrachloroetan và tốc độ suy hao nguyên tử clo của tetrachloroetylen là thấp hơn tốc độ suy hao nguyên tử clo của 1,1,2,2-tetrachloroetan. Khi chất có hoạt tính xúc tác đã được tạo ra như vậy bởi việc cung cấp nguyên tử clo lại tham gia vào phản ứng trùng hợp ở mức thấp, thì hoạt tính của chất có hoạt tính xúc tác này dần trở nên kém đi.

Theo sáng chế, bằng cách sử dụng hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2) có tốc độ suy hao nguyên tử clo thấp hơn so với tốc độ suy hao nguyên tử clo của hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) kết hợp với hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1), sau khi chất có hoạt tính xúc tác đã được tạo ra do việc giải phóng nguyên tử clo ra khỏi hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) trở nên chất có hoạt tính kém đi, nguyên tử clo được cung cấp cho chất có hoạt tính xúc tác kém đi này từ hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2) và nhờ vậy chất có hoạt tính xúc tác được tái tạo.

Nhờ việc sử dụng hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2) ở dạng kết hợp như vậy, chất có hoạt tính xúc tác kém đi có nguồn gốc từ hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) có thể được chuyển hóa thành chất có hoạt tính xúc tác và do vậy hoạt tính xúc tác có thể được duy trì trong một khoảng thời gian dài. Ngoài ra, như đã được đề cập ở trên, do hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2) được sử dụng để tác động lên chất có hoạt tính xúc tác sau khi chất có hoạt tính xúc tác kém đi được tạo ra bởi hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1), sẽ thoả đáng nếu lượng hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2) nhỏ hơn lượng hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1). Do đó, theo sáng chế, lượng hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2) nằm trong khoảng từ 1 %mol đến 49 %mol tính theo lượng các hợp chất chứa nguyên tử clo (d).

Điều đã nhận thấy là việc cung cấp nguyên tử clo là quá chậm trong trường hợp hợp chất chứa nguyên tử clo có tốc độ suy hao nguyên tử clo thấp hơn tốc độ suy hao nguyên tử clo của 1,1,2,2-tetrachloroetan và do vậy hiệu quả cải thiện nêu

trên là nhỏ. Do đó, theo sáng chế, hai hoặc nhiều hợp chất có tốc độ suy hao nguyên tử clo bằng hoặc cao hơn tốc độ suy hao nguyên tử clo của 1,1,2,2-tetracloetan được sử dụng để làm hợp chất chứa nguyên tử clo (d).

Tức là, các hợp chất có tốc độ suy hao nguyên tử clo thấp hơn tốc độ suy hao nguyên tử clo của 1,1,2,2-tetracloetan không nằm trong số các hợp chất chứa nguyên tử clo (d) theo sáng chế. Ví dụ, mặc dù hexacloroetan cung cấp nguyên tử clo để trở thành tetraclooroetylen, tuy nhiên do tốc độ suy hao nguyên tử clo của tetraclooroetylen nhỏ hơn tốc độ suy hao nguyên tử clo của 1,1,2,2-tetracloetan, nên tetraclooroetylen không nằm trong số các hợp chất chứa nguyên tử clo (d) theo sáng chế.

Phương pháp đo tốc độ suy hao nguyên tử clo của hợp chất hydrocacbon được clo hóa theo sáng chế bao gồm việc xác định tốc độ suy hao nguyên tử clo trên cơ sở tốc độ phân huỷ hợp chất hydrocacbon được clo hóa bởi phản ứng của hợp chất hydrocacbon được clo hóa với hợp chất alkyl nhôm (c). Ví dụ, nguyên tử clo của hợp chất hydrocacbon được clo hóa liên kết phối trí với quỹ đạo trống của trietyl nhôm là một axit Lewis và sau đó nguyên tử clo này được giải phóng. Tốc độ tại thời điểm này được tính toán.

Ngoài ra, độ bền của một liên kết hoá học được thể hiện bằng năng lượng liên kết giữa các nguyên tử và là như sau: Liên kết cộng hóa trị > liên kết ion. Do đó, tốc độ suy hao nguyên tử clo bởi phản ứng nêu trên được xác định như sau: [hợp chất chứa nguyên tử kim loại thông thường được clo hoá] > [hợp chất hydrocacbon được clo hoá]. Cụ thể là, trong trường hợp hợp chất chứa nguyên tử kim loại thông thường được clo hoá và hợp chất hydrocacbon được clo hoá có mặt để làm hợp chất chứa nguyên tử clo (d), hợp chất chứa nguyên tử kim loại thông thường được clo hoá được bao gồm trong hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) và do vậy không cần đến việc đo tốc độ suy hao nguyên tử clo của hợp chất chứa nguyên tử kim loại thông thường được clo hoá này.

Ngoài ra, như được mô tả ở dưới, trong trường hợp ba hoặc nhiều hợp chất có mặt để làm hợp chất chứa nguyên tử clo (d), hợp chất chứa nguyên tử clo có tốc độ suy hao nguyên tử clo chậm nhất được dùng để làm hợp chất ((d)-2) và toàn bộ

các hợp chất tốc độ suy hao nguyên tử clo lớn hơn so với tốc độ suy hao nguyên tử clo được dùng để làm các hợp chất ((d)-1). Do đó, ngay cả trong trường hợp hai hoặc nhiều hợp chất chứa nguyên tử kim loại thông thường được clo hoá và một hoặc nhiều hợp chất hydrocacbon được clo hoá có mặt để làm hợp chất chứa nguyên tử clo (d), thì hai hoặc nhiều hợp chất chứa nguyên tử kim loại thông thường được clo hoá này đều là các hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) và hợp chất chứa nguyên tử clo có tốc độ suy hao nguyên tử clo chậm nhất là hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2), sao cho cũng không cần đến việc đo tốc độ suy hao nguyên tử clo của các hợp chất chứa nguyên tử kim loại thông thường được clo hoá trong trường hợp này.

Do đó, hợp chất chứa nguyên tử kim loại thông thường được clo hoá được dùng làm hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) và hợp chất hydrocacbon được clo hoá được dùng làm hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2) hoặc, trong trường hợp sử dụng hai hoặc nhiều hợp chất hydrocacbon được clo hóa có tốc độ suy hao nguyên tử clo khác nhau, thì tốc độ suy hao nguyên tử clo được xác định theo phương pháp đo nêu trên để đo tốc độ suy hao nguyên tử clo của hợp chất hydrocacbon được clo hóa và hợp chất có tốc độ suy hao nguyên tử clo chậm nhất có thể được dùng làm hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2), và (các) hợp chất còn lại có thể được dùng làm hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1).

Theo phương pháp đo nêu trên để đo tốc độ suy hao nguyên tử clo, được ưu tiên nếu sử dụng dung môi phản ứng là dung môi cùng loại với dung môi phản ứng (dung môi khử nước) để sử dụng trong phản ứng trùng hợp ở mức thấp, cho dù chúng không nhất thiết là phải như nhau và một hoặc hai hoặc nhiều dung môi được kể đến ở dưới có thể được sử dụng.

Ngoài ra, để làm các hợp chất alkyl nhôm (c) để sử dụng trong phương pháp đo nêu trên để đo tốc độ suy hao nguyên tử clo, được ưu tiên nếu sử dụng hợp chất giống như hợp chất alkyl nhôm (c) để sử dụng trong phản ứng trùng hợp ở mức thấp, cho dù chúng không nhất thiết là phải như nhau và một hoặc hai hoặc nhiều hợp chất được chọn từ các ví dụ về hợp chất alkyl nhôm (c) được kể đến ở

dưới có thể được sử dụng. Do hợp chất alkyl nhôm (c) dễ dàng phản ứng với oxy và nước trong không khí để biến đổi thành một dạng khác, nên hợp chất này được xử lý trong môi trường khí trơ như nitơ hoặc argon hầu như không chứa oxy và nước, kể cả trong giai đoạn phản ứng.

Ngoài ra, nhiệt độ phản ứng trong quá trình đo tốc độ suy hao nguyên tử clo được kiểm soát ở 80°C. Tuy nhiên, trong trường hợp sự khác nhau về tốc độ suy hao nguyên tử clo khó có thể đánh giá được đối với các hợp chất chứa nguyên tử clo cần được đo, thì có thể thực hiện quá trình đo này cùng với việc thay đổi nhiệt độ. Trong trường hợp này, quá trình đo có thể được thực hiện với việc hạ nhiệt độ xuống 50°C, hoặc nâng nhiệt độ lên 140°C.

Hơn thế nữa, trong quá trình đo tốc độ suy hao nguyên tử clo, trong trường hợp liên quan đến hợp chất chứa nguyên tử clo, hợp chất alkyl nhôm (c), và/hoặc dung môi được làm bay hơi ra khỏi thiết bị phản ứng, thiết bị phản ứng được đóng kín được sử dụng.

Sự khác nhau về tốc độ suy hao nguyên tử clo của các hợp chất được đánh giá trong cùng các điều kiện phản ứng (nhiệt độ, thời gian, nồng độ mol, (các) hợp chất alkyl nhôm, dung môi, tốc độ quay của máy khuấy, và các điều kiện tương tự).

Nguyên liệu α -olefin

Theo phương pháp sản xuất oligome α -olefin của sáng chế, để làm các α -olefin để sử dụng làm nguyên liệu, ví dụ, α -olefin đã được thể hoặc không được thể có 2 tới 8 nguyên tử cacbon là được kể đến. Các ví dụ cụ thể về α -olefin như vậy bao gồm etylen, propylen, 1-buten, 1-hexen, 1-octen, 3-metyl-1-buten, và 4-metyl-1-penten. Trong số này, etylen là thích hợp để làm nguyên liệu α -olefin theo sáng chế.

α -olefin để làm nguyên liệu có thể được sử dụng một mình hoặc tập hợp của chúng có thể được sử dụng.

Oligome α -olefin

Oligome α -olefin được sản xuất theo sáng chế là oligome α -olefin được tạo ra bằng cách tiến hành phản ứng trùng hợp ở mức thấp nguyên liệu α -olefin. Phản ứng trùng hợp ở mức thấp α -olefin chỉ quá trình polyme hoá ở mức thấp nguyên liệu α -olefin.

Thuật ngữ "oligome α -olefin" chỉ oligome trong đó vài phân tử α -olefin nguyên liệu được liên kết. Oligome α -olefin cần được tạo ra có thể là loại oligome α -olefin bất kỳ hoặc có thể là hỗn hợp chứa hai hoặc nhiều loại này.

Đặc biệt, nó chỉ oligome trong đó 2 tới 10 phân tử, tốt hơn là 2 tới 5 phân tử α -olefin nguyên liệu được liên kết. Trong trường hợp etylen được dùng làm nguyên liệu, trong số các oligome α -olefin là sản phẩm theo sáng chế, α -olefin mạch thẳng hoặc mạch nhánh, được thể hoặc không được thể có 4 tới 10 nguyên tử cacbon là được ưu tiên và α -olefin mạch thẳng không được thể có 4 tới 10 nguyên tử cacbon là được ưu tiên hơn. Đặc biệt, có thể được kể đến là 1-buten là một đime của etylen, 1-hexen là một trime, 1-octen là một tetrame, 1-đexen là một pentame, và các oligome α -olefin tương tự, 1-hexen hoặc 1-octen là được ưu tiên, và 1-hexen là được ưu tiên hơn. Trong trường hợp sản phẩm theo sáng chế là 1-hexen, tốt hơn nếu lượng 1-hexen trong hỗn hợp sản phẩm bằng 90% khối lượng hoặc lớn hơn.

Ngoài ra, trong trường hợp sử dụng etylen làm nguyên liệu, được mong muốn nếu sử dụng etylen có độ tinh khiết cao bằng hoặc trên 99,9%mol cho dù các hợp phần tạp chất khác với etylen có thể có mặt trong nguyên liệu này. Trong số các hợp phần tạp chất cụ thể, có thể kể đến metan, etan, nitơ, propan, propylen, propadien, 1,3-butadien, metanol, propanol, hydro, oxy, nước, axetylen, cacbon đioxit, cacbon monoxit, hydro sulfua, carbonyl sulfua, arsin, các dầu, hợp chất chứa nitơ, hợp chất carbonyl, hợp chất chứa oxy, hợp chất chứa clo, và các hợp chất tương tự.

Đối với metan, etan, và nitơ, tốt hơn nếu hàm lượng của chúng là nhỏ hơn hoặc bằng 0,1%mol tính theo nguyên liệu etylen và, đối với propan và propylen, tốt hơn nếu hàm lượng của chúng nhỏ hơn hoặc bằng 10ppm mol tính theo nguyên liệu etylen.

Đối với propadien, 1,3-butadien, metanol, propanol, hydro, oxy, nước, axetylen, cacbon đioxit, arsin, các dầu, hợp chất chứa nitơ, hợp chất carbonyl, hợp chất chứa oxy, hợp chất chứa clo, và hợp chất chứa phospho, nhằm tránh gây độc chất xúc tác, tốt hơn nếu hàm lượng của chúng nhỏ hơn hoặc bằng 5 ppm mol và tốt hơn nữa nếu nhỏ hơn hoặc bằng 1 ppm mol tính theo nguyên liệu etylen.

Do điều được tính đến là cacbon monoxit, hydro sulfua, và carbonyl sulfua gây độc mạnh đối với chất xúc tác, nên tốt hơn nếu hàm lượng của chúng nhỏ hơn hoặc bằng 1 ppm mol hoặc tốt hơn nữa nếu nhỏ hơn hoặc bằng 0,2 ppm mol tính theo nguyên liệu etylen.

Chất xúc tác

Chất xúc tác để sử dụng trong sáng chế chứa hợp chất chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a), hợp chất chứa nguyên tử nitơ (b), hợp chất alkyl nhôm (c), và các hợp chất chứa nguyên tử clo (d).

Hợp chất chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a)

Kim loại có trong hợp chất chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a) (dưới đây còn được gọi là "thành phần chất xúc tác (a)") để sử dụng một cách thích hợp làm thành phần cấu thành của chất xúc tác theo sáng chế không bị giới hạn một cách cụ thể miễn rằng nó là một kim loại chuyển tiếp. Đặc biệt, tốt hơn nếu kim loại chuyển tiếp được sử dụng thuộc các nhóm 4 tới 6 của Bảng Hệ thống tuần hoàn. Đặc biệt, tốt hơn nếu là ít nhất một kim loại được chọn từ nhóm bao gồm crom, titan, zirconi, vanadi, và hafni. Được ưu tiên hơn là crom hoặc titan và được ưu tiên nhất là crom.

Hợp chất chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a) thường là ít nhất một hợp chất có công thức chung: MeZ_n . Trong công thức chung: MeZ_n , Me là nguyên tố kim loại chuyển tiếp và Z là nhóm hữu cơ hoặc nhóm vô cơ bất kỳ hoặc nguyên tử mang điện tích âm, n là một số nguyên nằm trong khoảng từ 1 tới 6 và tốt hơn là bằng 2 hoặc lớn hơn. Trong trường hợp n bằng 2 hoặc lớn hơn, các nhóm Z có thể là giống nhau hoặc khác nhau.

Trong số các nhóm hữu cơ, có thể kể đến nhóm hữu cơ chứa nhóm hydrocacbon nhóm có từ 1 tới 30 nguyên tử cacbon, nhóm này có thể có một phần tử thay thế. Đặc biệt, có thể kể đến nhóm carbonyl, nhóm alkoxy, nhóm carboxyl, nhóm β -diketonat, nhóm β -ketocarboxyl, nhóm β -ketoeste, nhóm amido và các nhóm tương tự.

Trong số các nhóm vô cơ, các nhóm tạo muối kim loại như nhóm axit nitric và nhóm sylfuric có thể được kể đến.

Trong số các nguyên tử mang điện tích âm, oxy, halogen, và các nhóm tương tự có thể được kể đến. Ngoài ra, các hợp chất chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a) chứa halogen không nằm trong số các hợp chất chứa nguyên tử clo (d) được kể đến ở dưới.

Trong trường hợp các hợp chất chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a) mà trong đó kim loại chuyển tiếp là crom (dưới đây còn được gọi là "hợp chất chứa crom"), các ví dụ về chúng bao gồm crom(IV)-tert-butoxit, crom(III) axetylaxetonat, crom(III) trifloaxetylaxetonat, crom(III) hexafloraxetylaxetonat, crom(III) (2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptandionat), $\text{Cr}(\text{PhCOCHCOPh})_3$ (trong đó Ph là nhóm phenyl), crom(II) axetat, crom(III) axetat, crom(III) 2-ethylhexanoat, crom(III) benzoat, crom(III) naphtenat, crom(III) heptanoat, $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOOCH}_3)_3$, crom(II) clorua, crom(III) clorua, crom(II) bromua, crom(III) bromua, crom(II) iodua, crom(III) iodua, crom(II) florua, và crom(III) florua.

Trong trường hợp các hợp chất chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a) mà trong đó kim loại chuyển tiếp là titan (dưới đây còn được gọi là "hợp chất chứa titan"), các ví dụ cụ thể về chúng bao gồm TiCl_4 , TiBr_4 , TiI_4 , TiBrCl_3 , TiBr_2Cl_2 , $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{O-n-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{O-n-C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{O-tert-C}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{O-tert-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$, $\text{TiCl}_4(\text{thf})_2$ (trong công thức hoá học này, thf là chữ viết tắt cho nhóm tetrahydrofuran), $\text{Ti}((\text{CH}_3)_2\text{N})_4$, $\text{Ti}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N})_4$, $\text{Ti}((\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{N})_4$, $\text{Ti}((\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\text{N})_4$, $\text{Ti}((\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{N})_4$, $\text{Ti}((\text{tert-C}_4\text{H}_9)_2\text{N})_4$, $\text{Ti}(\text{OSO}_3\text{CH}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{OSO}_3\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OSO}_3\text{C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{OSO}_3\text{C}_4\text{H}_9)_4$,

TiCp₂Cl₂, TiCp₂ClBr (trong công thức hoá học này, Cp là chữ viết tắt cho nhóm xyclopentadienyl; chữ viết tắt này cũng được áp dụng đối với các hợp chất chứa zirconi ở dưới), Ti(OCOC₂H₅)₄, Ti(OCOC₂H₅)₂Cl₂, Ti(OCOC₃H₇)₄, Ti(OCOC₃H₇)₂Cl₂, Ti(OCOC₃H₇)₄, Ti(OCOC₃H₇)₂Cl₂, Ti(OCOC₄H₉)₄, và Ti(OCOC₄H₉)₂Cl₂.

Trong trường hợp các hợp chất chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a) mà trong đó kim loại chuyển tiếp là zirconi (dưới đây còn được gọi là "hợp chất chứa zirconi"), các ví dụ cụ thể về chúng bao gồm ZrCl₄, ZrBr₄, ZrI₄, ZrBrCl₃, ZrBr₂Cl₂, Zr(OC₂H₅)₄, Zr(OC₂H₅)₂Cl₂, Zr(O-n-C₃H₇)₄, Zr(O-n-C₃H₇)₂Cl₂, Zr(O-iso-C₃H₇)₄, Zr(O-iso-C₃H₇)₂Cl₂, Zr(O-n-C₄H₉)₄, Zr(O-n-C₄H₉)₂Cl₂, Zr(O-iso-C₄H₉)₄, Zr(O-iso-C₄H₉)₂Cl₂, Zr(O-tert-C₄H₉)₄, Zr(O-tert-C₄H₉)₂Cl₂, Zr((CH₃)₂N)₄, Zr((C₂H₅)₂N)₄, Zr((n-C₃H₇)₂N)₄, Zr((iso-C₃H₇)₂N)₄, Zr((n-C₄H₉)₂N)₄, Zr((tert-C₄H₉)₂N)₄, Zr(OSO₃CH₃)₄, Zr(OSO₃C₂H₅)₄, Zr(OSO₃C₃H₇)₄, Zr(OSO₃C₄H₉)₄, ZrCp₂Cl₂, ZrCp₂ClBr, Zr(OCOC₂H₅)₄, Zr(OCOC₂H₅)₂Cl₂, Zr(OCOC₃H₇)₄, Zr(OCOC₃H₇)₂Cl₂, Zr(OCOC₃H₇)₄, Zr(OCOC₃H₇)₂Cl₂, Zr(OCOC₄H₉)₄, Zr(OCOC₄H₉)₂Cl₂, ZrCl₂(HCOCFCOF)₂, và ZrCl₂(CH₃COCFCOCH₃)₂.

Trong trường hợp các hợp chất chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a) mà trong đó kim loại chuyển tiếp là hafni (dưới đây còn được gọi là "hợp chất chứa hafni"), các ví dụ cụ thể về chúng bao gồm dimetylsilylenbis{1-(2-metyl-4-isopropyl-4H-azulenyl)}hafni điclôrua, dimetylsilylenbis{1-(2-metyl-4-phenyl-4H-azulenyl)}hafni điclôrua, dimetylsilylenbis[1-{2-metyl-4-(4-clophenyl)-4H-azulenyl}]hafni điclôrua, dimetylsilylenbis[1-{2-metyl-4-(4-flophenyl)-4H-azulenyl}]hafni điclôrua, dimetylsilylenbis[1-{2-metyl-4-(3-clophenyl)-4H-azulenyl}]hafni điclôrua, dimetylsilylenbis[1-{2-metyl-4-(2,6-dimetylphenyl)-4H-azulenyl}]hafni điclôrua, dimetylsilylenbis{1-(2-metyl-4.6-diisopropyl-4H-azulenyl)}hafni điclôrua, diphenylsilylenbis{1-(2-metyl-4-phenyl-4H-azulenyl)}hafni điclôrua, metylphenylsilylenbis{1-(2-metyl-4-phenyl-4H-azulenyl)}hafni điclôrua, metylphenylsilylenbis[1-{2-metyl-4-(1-naphtyl)-4H-azulenyl}]hafni điclôrua, dimetylsilylenbis{1-(2-etyl-4-phenyl-4H-azulenyl)}hafni điclôrua, dimetylsilylenbis[1-{2-etyl-4-(1-antraxenyl)-4H-

azulenyl}}hafini điclorua, dimetylsilylenbis[1-{2-etyl-4-(2-antraxenyl)-4H-azulenyl}}hafini điclorua, dimetylsilylenbis[1-{2-etyl-4-(9-phenantryl)-4H-azulenyl}}hafini điclorua, dimetylmetylenbis[1-{2-metyl-4-(4-biphenylyl)-4H-azulenyl}}hafini điclorua, dimetylgermylenebis[1-{2-metyl-4-(4-biphenylyl)-4H-azulenyl}}hafini điclorua, dimetylsilylenbis[1-{2-etyl-4-(3,5-đimetyl-4-trimetylsilylphenyl)-4H-azulenyl}}hafini điclorua, dimetylsilylene[1-{2-metyl-4-(4-biphenylyl)-4H-azulenyl}][1-{2-metyl-4-(4-biphenylyl)indenyl}}hafini điclorua, dimetylsilylene{1-(2-etyl-4-phenyl-4H-azulenyl)}{1-(2-metyl-4,5-benzoindenyl)}}hafini điclorua, dimetylsilylenbis{1-(2-metyl-4-phenylindenyl)}}hafini điclorua, dimetylsilylenbis{1-(2-metyl-4,5-benzoindenyl)}}hafini điclorua, và dimetylsilylenbis[1-{2-metyl-4-(1-naphtyl)indenyl}}hafini điclorua.

Các hợp chất chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a) này có thể được sử dụng một mình dưới dạng hợp chất duy nhất hoặc hai hoặc nhiều hợp chất này có thể được sử dụng dưới dạng kết hợp.

Nằm trong số các hợp chất chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a), các hợp chất chứa crom là được ưu tiên và, nằm trong số các hợp chất chứa crom, được ưu tiên cụ thể là crom(III) 2-etylhexanoat.

Hợp chất chứa nguyên tử nitơ (b)

Theo sáng chế, hợp chất chứa nguyên tử nitơ (b) (dưới đây còn được gọi là "thành phần chất xúc tác (b)") để sử dụng một cách thích hợp làm thành phần cấu thành của chất xúc tác theo sáng chế không bị giới hạn một cách cụ thể, tuy nhiên các amin, các amit, hoặc các imit có thể được kể đến.

Trong số các amin, ví dụ, hợp chất pyrol và hợp chất indol có thể được kể đến. Các ví dụ cụ thể về hợp chất pyrol bao gồm pyrol, alkylpyrol như 2,4-đimetylpyrol, 2,5-đimetylpyrol, 2,5-đietylpyrol, 2,4-đietylpyrol, 2,5-đi-n-propylpyrol, 2,5-đi-n-butylpyrol, 2,5-đi-n-pentylpyrol, 2,5-đi-n-hexylpyrol, 2,5-đibenzylpyrol, 2,5-điisopropylpyrol, 2-metyl-5-etylpyrol, 2,5-đimetyl-3-etylpyrol, 3,4-đimetylpyrol, pyrol được halogen hoá như 3,4-điclopyrol, 2,3,4,5-

tetraclopyrol, axetylpyrol như 2-axetylpyrol, và đipylol có hai vòng pyrol được liên kết thông qua một phần tử thay thế, và các dẫn xuất của chúng. Các ví dụ cụ thể về hợp chất indol bao gồm indol, và alkylindol như 2-metylindol.

Ví dụ về các dẫn xuất này bao gồm các dẫn xuất pyrolit kim loại. Các ví dụ cụ thể về chúng bao gồm các nhôm pyrolit như dietyl nhôm pyrolit, etyl nhôm đipylol, nhôm tripyrolit, dietyl nhôm (2,5-đimetylpyrolit), etyl nhôm bis(2,5-đimetylpyrolit), nhôm tris(2,5-đimetylpyrolit), dietyl nhôm (2,5-đietylpyrolit), etyl nhôm bis(2,5-đietylpyrolit), và nhôm tris(2,5-đietylpyrolit), các natri pyrolit như natri pyrolit và natri (2,5-đimetylpyrolit), các lithi pyrolit như lithi pyrolit và lithi (2,5-đimetylpyrolit), và các kali pyrolit như kali pyrolit và kali (2,5-đimetylpyrolit). Ngoài ra, các nhôm pyrolit không nằm trong số các hợp chất alkyl nhôm (c) được kể đến ở dưới. Hơn thế nữa, các hợp chất pyrol chứa the halogen không nằm trong số các hợp chất chứa nguyên tử clo (d) được kể đến ở dưới.

Ngoài ra, có thể được sử dụng các điphosphinoamin như bis(đietylphosphino-etyl)amin, bis(điphenylphosphino-etyl)amin, N,N-bis(điphenylphosphino)metylamin, N,N-bis(điphenylphosphino)isopropylamin, và N,N-bis(điphenylphosphino)-1,2-đimetylpropylamin.

Ví dụ về các amit bao gồm axetamit, N-metylhexanamit, succinamit, maleamit, N-metylbenzamit, imidazol-2-carboxamit, di-2-thenoylamin, β -lactam, δ -lactam, và ϵ -caprolactam, hoặc các muối của chúng với kim loại thuộc nhóm 1, 2, hoặc 13 của Bảng hệ thống tuần hoàn.

Ví dụ về các imit bao gồm 1.2-xyclohexandicarboxyimit, succinimit, phtalimit, maleimit, 2,4,6-piperidintrion, và perhydroazexin-2,10-dion, hoặc các muối của chúng với kim loại thuộc nhóm 1, 2, hoặc 13 của Bảng hệ thống tuần hoàn.

Ví dụ về các sulfonamit và sulfonimit bao gồm benzensulfonamit, N-metylmetsulfonamit, và N-metyltriflometylsulfonamit, hoặc các muối của chúng với kim loại thuộc nhóm 1, 2, hoặc 13 của Bảng hệ thống tuần hoàn.

Các hợp chất chứa nguyên tử nitơ (b) này có thể được sử dụng một mình dưới dạng hợp chất duy nhất hoặc hai hoặc nhiều hợp chất này có thể được sử dụng dưới dạng kết hợp.

Theo sáng chế, trong số các hợp chất này, amin là được ưu tiên. Cụ thể, hợp chất pyrol là được ưu tiên hơn và được ưu tiên cụ thể là 2,5-dimethylpyrol hoặc diethyl nhôm (2,5-dimethylpyrolit).

Hợp chất alkyl nhôm (c)

Hợp chất alkyl nhôm (c) (dưới đây còn được gọi là "thành phần chất xúc tác (c)") để sử dụng một cách thích hợp làm thành phần cấu thành của chất xúc tác theo sáng chế không bị giới hạn một cách cụ thể, nhưng có thể kể đến hợp chất trialkyl nhôm, hợp chất alkoxyalkyl nhôm, hợp chất alkyl nhôm đã hydro hóa, và hợp chất alkylaluminoxan.

Ngoài ra, hợp chất alkyl nhôm được clo hóa không nằm trong số các hợp chất alkyl nhôm (c) và nằm trong số các hợp chất chứa nguyên tử clo (d) được kể đến ở dưới.

Trong số các hợp chất trialkyl nhôm, hợp chất trialkyl nhôm trong đó một nhóm alkyl có 1 tới 8 nguyên tử cacbon có thể được kể đến, và ví dụ, trimethyl nhôm, triethyl nhôm, và triisobutyl nhôm có thể được kể đến. Trong số các hợp chất alkoxy nhôm, ví dụ, diethyl nhôm etoxit có thể được kể đến. Trong số các hợp chất alkyl nhôm đã hydro hóa, ví dụ, diethyl nhôm hydrua có thể được kể đến. Trong số các hợp chất alkylaluminoxan, ví dụ, methylaluminoxan có thể được kể đến.

Các hợp chất alkyl nhôm (c) này có thể được sử dụng một mình dưới dạng hợp chất duy nhất hoặc hai hoặc nhiều hợp chất này có thể được sử dụng dưới dạng kết hợp.

Nằm trong trong số các hợp chất này, hợp chất trialkyl nhôm là được ưu tiên và triethyl nhôm là được ưu tiên hơn.

Hợp chất chứa nguyên tử clo (d)

Theo sáng chế, trong số hợp chất chứa nguyên tử clo (d) (dưới đây còn được gọi là "thành phần chất xúc tác (d)"), tổng cộng ít nhất hai hợp chất gồm một hợp chất hydrocacbon được clo hoá và ít nhất một hợp chất được chọn từ các hợp chất chứa nguyên tử kim loại thông thường được clo hoá và các hợp chất hydrocacbon được clo hoá khác là được ưu tiên.

Nằm trong số các hợp chất này, để làm hợp chất chứa nguyên tử kim loại thông thường được clo hoá, hợp chất clo chứa kim loại thông thường thuộc các nhóm 12 tới 15 của Bảng hệ thống tuần hoàn có thể được kể đến, đặc biệt, có thể kể đến dietyl nhôm clorua, etyl nhôm sesquiclorua, etyl nhôm điclorua, nhôm triclorua, etyl nhôm etoxy clorua, thiếc(II) clorua, thiếc(IV) clorua, germani tetraclorua, antimon (III) clorua, antimon (V) clorua, kẽm clorua, và các nhóm tương tự.

Hợp chất hydrocacbon được clo hóa có tốc độ suy hao nguyên tử clo bằng hoặc cao hơn tốc độ suy hao nguyên tử clo của 1,1,2,2-tetracloetan, và đặc biệt, trong số các hợp chất hydrocacbon được clo hóa, có thể kể đến cacbon tetraclorua, alyl clorua, các hợp chất hydrocacbon no được clo hóa, hợp chất benzyl được clo hóa, và hợp chất đa vòng thơm được clo hóa. Nằm trong số các hợp chất này, được ưu tiên nếu kết hợp ít nhất một trong hai hợp chất hydrocacbon no được clo hóa và hợp chất benzyl được clo hóa khi xét trên quan điểm cải thiện độ chọn lọc oligome α -olefin trong phản ứng trùng hợp ở mức thấp α -olefin, và tốt hơn nếu số lượng nguyên tử cacbon của hợp chất hydrocacbon no được clo hóa nằm trong khoảng từ 2 đến 10.

Trong số các hợp chất hydrocacbon no được clo hóa có 2 tới 10 nguyên tử cacbon, 1,1,2,2-tetracloetan, pentacloetan, hexacloetan, và các hợp chất tương tự có thể được kể đến.

Trong số các hợp chất benzyl được clo hóa, có thể kể đến benzyl clorua, (1-cloetyl)benzen, 2-metylbenzyl clorua, 3-metylbenzyl clorua, 4-metylbenzyl clorua, 4-etylbenzyl clorua, 4-isopropylbenzyl clorua, 4-tert-butylbenzyl clorua, 4-vinylbenzyl clorua, α -etyl-4-metylbenzyl clorua, α,α' -điclo-o-xylen, α,α' -điclo-m-xylen, α,α' -điclo-p-xylen, 2,4-đimetylbenzyl clorua, 2,5-đimetylbenzyl clorua, 2,6-

dimetylbenzyl clorua, 3,4-đimetylbenzyl clorua, 2,4,5-trimetylbenzyl clorua, 2,4,6-trimetylbenzyl clorua, 2,4,6-triisopropylbenzyl clorua, 2,3,5,6-tetrametylbenzyl clorua, 2-clobenzyl clorua, 3-clobenzyl clorua, 4-clobenzyl clorua, 2-brombenzyl clorua, 3-brombenzyl clorua, 4-brombenzyl clorua, 2-flobenzyl clorua, 3-flobenzyl clorua, 4-flobenzyl clorua, 2-nitrobenzyl clorua, 3-nitrobenzyl clorua, 4-nitrobenzyl clorua, 2-xyanobenzyl clorua, 3-xyanobenzyl clorua, 4-xyanobenzyl clorua, 2-metoxybenzyl clorua, 3-metoxybenzyl clorua, 4-metoxybenzyl clorua, 2-phenoxybenzyl clorua, 4-(metylthio)benzyl clorua, 4-(triflometoxy)benzyl clorua, 1-(1-cloetyl)-4-nitrobenzen, 2,3-điclobenzyl clorua, 2,4-điclobenzyl clorua, 2,6-điclobenzyl clorua, 3,4-điclobenzyl clorua, 2,4-điflobenzyl clorua, 2,6-điflobenzyl clorua, 2-clo-4-flobenzyl clorua, 2-clo-6-flobenzyl clorua, 4-brom-2-flobenzyl clorua, 2-metyl-3-nitrobenzyl clorua, 4-metyl-3-nitrobenzyl clorua, 5-metyl-2-nitrobenzyl clorua, 2-metyl-2-phenoxybenzyl clorua, $\alpha, \alpha', 2, 3, 5, 6$ -hexaclo-p-xylen, $\alpha, \alpha', 2, 4, 5, 6$ -hexaclo-m-xylen, và các hợp chất tương tự.

Ngoài ra, trong số các hợp chất đa vòng thơm đã clo, có thể kể đến 1-(clometyl)naphtalen, 1-(clometyl)-2-metylnaphtalen, 1,4-bis-clometyl-2,3-đimetylnaphtalen, 1,8-bis-clometyl-2,3,4,5,6,7-hexametylnaphtalen, 9-(clometyl)antraxen, 9,10-bis(clometyl)antraxen, 7-(clometyl)benzantraxen, 7-clometyl-12-metylbenzantraxen, và các hợp chất tương tự.

Dấu hiệu khác biệt theo sáng chế là để làm hợp chất chứa nguyên tử clo (d), có ít nhất hai hợp chất mà trong đó tốc độ suy hao nguyên tử clo đã nêu trên bằng hoặc cao hơn tốc độ suy hao nguyên tử clo của 1,1,2,2-tetracloetan và các tốc độ suy hao nguyên tử clo của chúng là khác nhau. Ngoài ra, một dấu hiệu khác biệt nữa là, nằm trong số các hợp chất này, một hoặc nhiều trong số các hợp chất này có tốc độ suy hao nguyên tử clo được dùng làm hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1), hợp chất có tốc độ suy hao nguyên tử clo chậm nhất được dùng làm hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2) và các hợp chất này được sử dụng với tỷ lệ đã định trước như được mô tả ở dưới.

Trong số các hợp chất chứa nguyên tử clo có tốc độ suy hao nguyên tử clo thấp hơn tốc độ suy hao nguyên tử clo của 1,1,2,2-tetracloetan, ví dụ, có thể kể

đến clobutan, 1,2-đicloetan, 1,2-đicloetylen, tricloetylen, tetracloetylen (percloetylen), và các hợp chất tương tự. Chúng không nằm trong số các hợp chất hydrocacbon được clo hóa là hợp chất chứa nguyên tử clo (d) theo sáng chế.

Trong số các tổ hợp của hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) và hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2), có thể kể đến, ví dụ, các phương án nêu trên như tổ hợp của hợp chất chứa nguyên tử kim loại thông thường được clo hoá và hợp chất hydrocacbon được clo hoá và tổ hợp của hợp chất hydrocacbon được clo hoá và một hợp chất hydrocacbon được clo hoá khác.

Trong trường hợp chứa hai loại hợp chất chứa nguyên tử clo (d), các tổ hợp của các hợp chất đặc trưng được đưa ra ở dưới và chúng được lấy làm ví dụ về tổ hợp của hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) + hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2).

Tổ hợp của hợp chất chứa nguyên tử kim loại thông thường được clo hoá và hợp chất hydrocacbon được clo hoá

dietyl nhôm clorua + hexacloroetan

dietyl nhôm clorua + 1,1,2,2-tetracloetan

dietyl nhôm clorua + benzyl clorua

thiếc(IV) clorua + hexacloroetan

thiếc(IV) clorua + 1,1,2,2-tetracloetan

thiếc(IV) clorua + benzyl clorua

germani tetraclorua + hexacloroetan

germani tetraclorua + 1,1,2,2-tetracloetan

germani tetraclorua + benzyl clorua

antimon(III) clorua + hexacloroetan

antimon(III) clorua + 1,1,2,2-tetracloetan

antimon(III) clorua + benzyl clorua

Tổ hợp của hợp chất hydrocacbon được clo hóa và hợp chất hydrocacbon được clo hoá

benzyl clorua + alyl clorua

benzyl clorua + hexacloroetan

benzyl clorua + 1,1,2,2-tetracloetan

alyl clorua + hexacloroetan

alyl clorua + 1,1,2,2-tetracloetan

hexacloroetan + 1,1,2,2-tetracloetan

Như đã nêu trên, các hợp chất này không phải luôn luôn được mặc định là một trong hai loại hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) và hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2) và, như trường hợp benzyl clorua và hexacloroetan, thì các hợp chất này có thể không chỉ là hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) mà còn có thể còn là hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2) tùy thuộc vào hợp chất chứa nguyên tử clo còn lại được kết hợp.

Ngoài ra, trong trường hợp ba hoặc nhiều loại hợp chất đều có tốc độ suy hao nguyên tử clo bằng hoặc cao hơn so với tốc độ suy hao nguyên tử clo của 1,1,2,2-tetracloetan, tức là hợp chất chứa nguyên tử clo (d), hợp chất chứa nguyên tử clo có tốc độ suy hao nguyên tử clo chậm nhất được dùng để làm hợp chất ((d)-2) và toàn bộ các hợp chất tốc độ suy hao nguyên tử clo lớn hơn so với tốc độ suy hao nguyên tử clo được dùng để làm các hợp chất ((d)-1). Do đó, tỷ lệ của lượng các hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) trong các hợp chất chứa nguyên tử clo (d) trở thành tỷ lệ của toàn bộ các hợp chất chứa nguyên tử clo không phải là hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2) có tốc độ suy hao nguyên tử clo chậm nhất.

Ví dụ, trong trường hợp hợp chất chứa nguyên tử clo (d) gồm ba hợp chất là benzyl clorua, hexacloroetan, và alyl clorua, benzyl clorua và alyl clorua là các hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) và hexacloroetan là hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2).

Lượng cấp các hợp phần chất xúc tác

Tỷ lệ của các hợp phần cấu thành, tức là hợp chất chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a), hợp chất chứa nguyên tử nito (b), hợp chất alkyl nhôm (c), và hợp chất chứa nguyên tử clo (d) không bị giới hạn cụ thể nhưng thông thường, tính theo 1mol của hợp chất chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a), có từ 1mol tới 50mol, tốt hơn là từ 2mol tới 30mol là hợp chất chứa nguyên tử nito (b), và có từ 1mol tới 200mol, tốt hơn là từ 10mol tới 150mol là hợp chất alkyl nhôm (c). Ngoài ra, giới hạn dưới của hợp chất chứa nguyên tử clo (d) (tổng lượng hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) và hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2)) thường là 2mol, tốt hơn là 3mol, và còn tốt hơn nữa là 4mol và giới hạn trên của nó thường là 50mol, tốt hơn là 30mol, hơn tốt hơn là 25mol, và còn tốt hơn nữa là 20mol, tính theo 1mol của hợp chất chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a). Ngoài ra, số lượng mol tính theo 1mol của hợp chất chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a) có giá trị giống như số đương lượng mol của nguyên tử kim loại chuyển tiếp trong hệ phản ứng trùng hợp này.

Theo sáng chế, hợp chất chứa nguyên tử clo (d) được cấp vào hệ phản ứng sao cho tỷ lệ mol của hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2) so với hợp chất chứa nguyên tử clo (d) (tổng số mol của hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) và hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2)) thường là nằm trong khoảng từ 1% đến 49%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2% đến 45%, và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 4% đến 40%.

Khi lượng cấp hợp chất chứa nguyên tử clo (d) lớn hơn giới hạn trên nêu trên, sự phối trí của nguyên tử clo với chất có hoạt tính xúc tác trở nên dư thừa và sự phối trí của α -olefin là nguyên liệu bị ức chế, khiến cho có vấn đề là hoạt tính phản ứng giảm. Ngoài ra, khi lượng cấp hợp chất chứa nguyên tử clo (d) nhỏ hơn giới hạn dưới nêu trên, chất có hoạt tính xúc tác sau khi khơi mào phản ứng là không thoả đáng như đã nêu trên và có vấn đề là hoạt tính phản ứng.

Khi lượng hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2) lớn hơn giới hạn trên nêu trên, có vấn đề là hoạt tính phản ứng giảm. Khi nó nhỏ hơn giới hạn dưới như đã nêu trên, có vấn đề là sự biến đổi của chất có hoạt tính xúc tác được tạo ra cùng hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) thành chất có hoạt tính xúc tác kém

đi này có thể không bị ức chế. Cụ thể là, nhờ việc kiểm soát hàm lượng của hợp chất chứa nguyên tử clo (d) và hàm lượng của hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) và hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2) nằm trong các khoảng nêu trên, chức năng của các hợp chất riêng rẽ có thể được biểu hiện một cách thỏa đáng.

Tốt hơn, nếu hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) và hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2) được cấp sao cho ứng với nguyên tử kim loại chuyển tiếp trong hệ phản ứng hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) sẽ nằm trong khoảng từ 1,5 đến 25,5 đương lượng mol và hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2) sẽ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 24,5 đương lượng mol, còn tốt hơn nữa là được cấp sao cho ứng với nguyên tử kim loại chuyển tiếp trong hệ phản ứng hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) sẽ nằm trong khoảng từ 2,5 đến 16,5 đương lượng mol và hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2) sẽ nằm trong khoảng từ 0,2 đến 13,5 đương lượng mol, ứng với nguyên tử kim loại chuyển tiếp trong hệ phản ứng tốt nhất là được cấp sao cho hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) sẽ nằm trong khoảng từ 3,5 đến 14,0 đương lượng mol và hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2) sẽ nằm trong khoảng từ 0,3 đến 11,0 đương lượng mol.

Theo sáng chế, lượng chất xúc tác gồm các hợp phần chất xúc tác (a) tới (d) để sử dụng không bị giới hạn một cách cụ thể, nhưng thường là nằm trong khoảng từ $1,0 \times 10^{-7}$ mol đến 0,5 mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ $5,0 \times 10^{-7}$ mol đến 0,2 mol, và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ $1,0 \times 10^{-6}$ mol đến 0,05 mol ứng với nguyên tố kim loại chuyển tiếp của hợp chất chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a), trên 1 lít dung môi phản ứng được kể đến ở dưới.

Phương pháp cấp các hợp phần chất xúc tác

Theo sáng chế, trong trường hợp sử dụng etylen là α -olefin (nguyên liệu α -olefin), được ưu tiên nếu sử dụng hợp chất chứa crom là hợp chất chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a) và cho etylen tiếp xúc với hợp chất chứa crom là hợp chất chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a) theo chế độ mà trong đó hợp chất chứa

nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a) sẽ không tiếp xúc trước với hợp chất alkyl nhôm (c).

Bằng cách áp dụng chế độ tiếp xúc như vậy, phản ứng trime hoá etylen có thể được tiến hành một cách có chọn lọc và 1-hexen là một trime của etylen có thể được tạo ra từ nguyên liệu etylen với độ chọn lọc 90% hoặc lớn hơn. Hơn thế nữa, trong trường hợp này, tỷ lệ giữa 1-hexen trong các hexen có thể được tăng lên tới 99% hoặc lớn hơn.

Trong phần mô tả, thuật ngữ "chế độ mà trong đó hợp chất chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a) sẽ không tiếp xúc trước với hợp chất alkyl nhôm (c)" có nghĩa là một chế độ như vậy được duy trì không chỉ ở thời điểm bắt đầu phản ứng trùng hợp ở mức thấp của etylen mà cả ngay cả khi cấp bổ sung sau đó etylen và các hợp phần chất xúc tác vào thiết bị phản ứng. Ngoài ra, cũng trong trường hợp phản ứng kiểu từng mẻ, cũng được mong muốn nếu áp dụng chế độ như vậy.

Trong số các chế độ tiếp xúc trong các phản ứng kiểu liên tục nêu trên, các chế độ (1) tới (9) sau đây có thể được kể đến:

- (1) phương pháp đưa đồng thời hỗn hợp của các hợp phần chất xúc tác (a), (b), và (d) và thành phần chất xúc tác (c) vào thiết bị phản ứng, một cách tách biệt;
- (2) phương pháp đưa đồng thời hỗn hợp của các hợp phần chất xúc tác (b) tới (d) và thành phần chất xúc tác (a) vào thiết bị phản ứng, một cách tách biệt;
- (3) phương pháp đưa đồng thời hỗn hợp của các hợp phần chất xúc tác (a) và (b) và hỗn hợp của các hợp phần chất xúc tác (c) và (d) vào thiết bị phản ứng, một cách tách biệt;
- (4) phương pháp đưa đồng thời hỗn hợp của các hợp phần chất xúc tác (a) và (d) và hỗn hợp của các hợp phần chất xúc tác (b) và (c) vào thiết bị phản ứng, một cách tách biệt;
- (5) phương pháp đưa đồng thời hỗn hợp của các hợp phần chất xúc tác (a) và (b), thành phần chất xúc tác (c), và thành phần chất xúc tác (d) vào thiết bị phản ứng, một cách tách biệt;

(6) phương pháp đưa đồng thời hỗn hợp của các hợp phần chất xúc tác (c) và (d), thành phần chất xúc tác (a), và thành phần chất xúc tác (b) vào thiết bị phản ứng, một cách tách biệt;

(7) phương pháp đưa đồng thời hỗn hợp của các hợp phần chất xúc tác (a) và (d), thành phần chất xúc tác (b), và thành phần chất xúc tác (c) vào thiết bị phản ứng, một cách tách biệt;

(8) phương pháp đưa đồng thời hỗn hợp của các hợp phần chất xúc tác (b) và (c), thành phần chất xúc tác (a), và thành phần chất xúc tác (d) vào thiết bị phản ứng, một cách tách biệt; và

(9) phương pháp đưa đồng thời và độc lập mọi hợp phần chất xúc tác (a) tới (d) vào thiết bị phản ứng, một cách tách biệt.

Các hợp phần chất xúc tác (a) tới (d) riêng rẽ nêu trên thường được hòa tan trong dung môi phản ứng để sử dụng trong phản ứng trùng hợp ở mức thấp etylen và được kể đến ở dưới và sau đó được cấp vào thiết bị phản ứng.

Dung môi phản ứng

Theo phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo sáng chế, phản ứng trùng hợp ở mức thấp α -olefin này được tiến hành trong dung môi phản ứng.

Dung môi phản ứng không bị giới hạn một cách cụ thể, nhưng các hydrocacbon no là thích hợp để sử dụng. Tốt hơn là, ví dụ, dung môi là hydrocacbon no mạch thẳng có 3 tới 20 nguyên tử cacbon hoặc hydrocacbon no vòng béo có 3 tới 20 nguyên tử cacbon, như butan, pentan, 3-methylpentan, n-hexan, n-heptan, 2-methylhexan, octan, xyclohexan, methylxyclohexan, 2,2,4-trimethylpentan, hoặc decalin. Ngoài ra, có thể sử dụng hydrocacbon thơm như benzen, toluen, xylen, etylbenzen, mesitylen, hoặc tetralin hoặc oligome α -olefin được tạo ra bởi phản ứng trùng hợp ở mức thấp, đặc biệt là 1-hexen, đexen, hoặc các dung môi tương tự có thể tạo ra được từ quá trình trime hoá etylen. Chúng có thể được sử dụng một mình dưới dạng hợp chất duy nhất hoặc cũng có thể được sử dụng dưới dạng hỗn hợp dung môi gồm hai hoặc nhiều dung môi này.

Nằm trong số các dung môi này, được ưu tiên nếu sử dụng hydrocacbon no mạch thẳng hoặc hydrocacbon no vòng béo có 4 tới 10 nguyên tử cacbon khi xét đến sự hình thành hoặc kết tủa của các polyme sản phẩm phụ như polyetylen có thể được ức chế và ngoài ra, hoạt tính xúc tác cao dễ được tạo ra. Đặc biệt, n-heptan hoặc xyclohexan là được ưu tiên hơn và được ưu tiên nhất là n-heptan.

Lượng dung môi phản ứng để sử dụng không bị giới hạn một cách cụ thể, nhưng thường là từ 0,5 tới 5,0 lần, tốt hơn là từ 1,0 tới 2,5 lần tính theo tỷ lệ khối lượng so với lượng cấp nguyên liệu α -olefin để cấp vào thiết bị phản ứng.

Trong phân mô tả này, lượng cấp nguyên liệu α -olefin là tương đương với tổng lượng tiêu thụ nguyên liệu α -olefin để phản ứng trong thiết bị phản ứng và lượng hoà tan nguyên liệu α -olefin để hòa tan trong dung môi phản ứng.

Các điều kiện phản ứng trùng hợp ở mức thấp

Nhiệt độ phản ứng của phản ứng trùng hợp ở mức thấp α -olefin theo sáng chế không bị giới hạn một cách cụ thể, nhưng thường là nằm trong khoảng từ 0 đến 250°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến 200°C, và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 80 đến 170°C.

Ngoài ra, áp suất phản ứng không bị giới hạn một cách cụ thể, nhưng thường là nằm trong khoảng từ áp suất thường đến 25 MPa, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 15 MPa, và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 10 MPa.

Thời gian lưu trong thiết bị phản ứng không bị giới hạn một cách cụ thể, nhưng thường là nằm trong khoảng từ 1 phút đến 10 giờ, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 phút đến 3 giờ, và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5 phút đến 60 phút.

Kiểu phản ứng không bị giới hạn một cách cụ thể và có thể là kiểu bất kỳ trong số các kiểu phản ứng từng mẻ, bán liên tục, hoặc liên tục.

Quy trình sản xuất oligome α -olefin

Quy trình sản xuất oligome α -olefin theo sáng chế sẽ được mô tả ở dưới viện tới Fig.1 thể hiện phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo một phương án của sáng chế.

Trong phần mô tả ở dưới, đưa ra một ví dụ về phương pháp sản xuất 1-hexen (trime của etylen) sử dụng etylen làm nguyên liệu α -olefin. Tuy nhiên, sáng chế không chỉ giới hạn ở việc sản xuất 1-hexen từ etylen.

Thiết bị trên Fig.1 gồm các bộ phận chủ yếu là thiết bị phản ứng kiểu khuấy và trộn hoàn toàn 10 trong đó etylen được tiến hành hành trùng hợp với sự có mặt của chất xúc tác, thùng loại khí 20 tách để khí etylen chưa phản ứng ra khỏi chất lỏng phản ứng ra từ thiết bị phản ứng 10, cột tách etylen 30 để chưng cất etylen trong chất lỏng phản ứng tháo ra từ thùng loại khí 20, cột tách điểm sôi cao 40 để tách chất có điểm sôi cao (dưới đây còn được gọi là "HB (high boiler)") trong chất lỏng phản ứng tháo ra từ cột tách etylen 30, và cột tách hexen 50 để chưng cất chất lỏng phản ứng tháo ra từ đỉnh cột của cột tách điểm sôi cao 40 để chưng cất 1-hexen. Ngoài ra, máy nén 60 để tuần hoàn etylen chưa phản ứng đã tách ra trong thùng loại khí 20 và thiết bị ngưng tụ 20A qua đường ống tuần hoàn 21 vào thiết bị phản ứng 10 được bố trí.

Trong thiết bị trên Fig.1, nguyên liệu etylen được cấp liên tục vào thiết bị phản ứng 10 nhờ máy nén 60 từ đường ống cấp etylen 12a và đường ống cấp thứ nhất 12. Đi vào máy nén 60 là etylen chưa phản ứng đã tách ra trong thùng loại khí 20 và thiết bị ngưng tụ 20A được đưa vào qua đường ống tuần hoàn 21 và cả etylen đã tách ra trong cột tách etylen 30 được đưa vào qua đường ống tuần hoàn 31. Chúng được tuần hoàn vào thiết bị phản ứng 10 để làm nguyên liệu etylen cùng với etylen từ đường ống cấp etylen 12a. Đường ống cấp thứ nhất 12 có thể phân nhánh thành nhiều ống (ví dụ, 2 tới 8 ống) nằm trước thiết bị phản ứng 10, và sau đó được đưa vào phần pha lỏng trong thiết bị phản ứng (không được thể hiện). Mặt khác, dung môi phản ứng để sử dụng trong phản ứng trùng hợp ở mức thấp của etylen được cấp vào thiết bị phản ứng 10 từ đường ống cấp thứ hai 13. Dung môi phản ứng là dung môi đã được tách ra và được thu hồi trong cột tách hexen 50 ở giai đoạn sau. Đi vào đường ống cấp thứ hai 13, nằm trong số các hợp

phần chất xúc tác, là hợp chất chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a) và hợp chất chứa nguyên tử nito (b) được cấp qua đường ống cấp chất xúc tác 13a và hợp chất chứa nguyên tử clo (d) được cấp qua đường ống cấp chất xúc tác 13b, và các hợp phần chất xúc tác được đưa vào vào thiết bị phản ứng 10 cùng với dung môi phản ứng. Nhiều đường ống cấp chất xúc tác 13b có thể có mặt (không được thể hiện trên hình vẽ này).

Ngoài ra, hợp chất alkyl nhôm (c) được đưa trực tiếp vào thiết bị phản ứng 10 từ đường ống cấp thứ ba 14. Hợp chất alkyl nhôm (c) có thể được cấp vào thiết bị phản ứng 10 sau khi được pha loãng bằng dung môi phản ứng từ đường ống cấp thứ hai 13 trước khi các hợp phần chất xúc tác được cấp từ các đường ống cấp chất xúc tác 13a và 13b (không được thể hiện trên hình vẽ này).

Tốt hơn, nếu các hợp phần chất xúc tác được cung cấp vào phần pha lỏng trong thiết bị phản ứng 10.

Ngoài ra, tại thời điểm tuần hoàn và cấp dung môi phản ứng từ cột tách hexen 50 vào thiết bị phản ứng 10, ít nhất một phần của dung môi phản ứng từ đường ống cấp thứ hai 13 trước khi các hợp phần chất xúc tác được cấp từ các đường ống cấp chất xúc tác 13a và 13b có thể được cấp vào phần pha hơi của thiết bị phản ứng 10.

Để làm thiết bị phản ứng 10, có thể kể đến thiết bị phản ứng kiểu đã biết thông thường được lắp cùng với máy khuấy 10a, vách ngăn, áo bọc, và các bộ phận tương tự. Để làm máy khuấy 10a, cánh khuấy kiểu mái chèo, Pfaudler, kiểu đẩy, kiểu tuabin, hoặc kiểu tương tự có thể được sử dụng kết hợp với vách ngăn như tấm phẳng, vách hình trụ, hoặc ống xoắn mảnh.

Các điều kiện vận hành thiết bị phản ứng 10 là giống như các điều kiện phản ứng đã nêu trên.

Tốt hơn, nếu phản ứng trime hoá etylen được tiến hành sao cho tỷ lệ mol ((1-hexen trong chất lỏng phản ứng)/(Etylen trong chất lỏng phản ứng)) của 1-hexen so với etylen trong chất lỏng phản ứng trong thiết bị phản ứng 10 sẽ nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1,5, và cụ thể là nằm trong khoảng từ 0,10 đến 1,0. Do đó, sẽ tốt hơn nếu trong trường hợp phản ứng liên tục, nồng độ chất xúc tác, áp

suất phản ứng, và các điều kiện khác được kiểm soát sao cho tỷ lệ mol của 1-hexen so với etylen trong chất lỏng phản ứng nằm trong khoảng nêu trên. Trong trường hợp phản ứng kiểu từng mẻ, tốt hơn nếu phản ứng trime hoá etylen được dừng tại thời điểm tỷ lệ mol nằm trong khoảng nêu trên. Bằng cách thực hiện phản ứng theo cách như vậy, sẽ có khả năng là việc hình thành sản phẩm phụ của các hợp phần có điểm sôi cao hơn điểm sôi của 1-hexen bị ức chế và nhờ đó độ chọn lọc của 1-hexen được nâng cao hơn nữa.

Chất lỏng sản phẩm phản ứng đạt tốc độ chuyển hóa đã định trước trong thiết bị phản ứng 10 liên tục được tháo ra từ đáy của thiết bị phản ứng 10 qua đường ống 11 và được cung cấp vào thùng loại khí 20. Trong trường hợp này, phản ứng trime hoá etylen được kết thúc nhờ tác động của chất khử hoạt tính xúc tác như 2-ethylhexanol được cấp từ đường ống cấp chất khử hoạt tính 11a. Etylen chưa phản ứng đã được loại khí trong thùng loại khí 20 được tuần hoàn và được cấp vào thiết bị phản ứng 10 từ phần trên của thùng loại khí 20 qua thiết bị ngưng tụ 20A, đường ống tuần hoàn 21, máy nén 60, và đường ống cấp thứ nhất 12. Ngoài ra, chất lỏng sản phẩm phản ứng từ etylen chưa phản ứng đã được loại khí được tháo ra từ đáy của thùng loại khí 20.

Trong số các điều kiện vận hành của thùng loại khí 20, thường là nhiệt độ nằm trong khoảng từ 90°C đến 240°C, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 100°C đến 140°C, và áp suất nằm trong khoảng từ 1kg/cm² (áp suất thường) đến 150kg/cm² (0 đến 14,6MPa), và tốt hơn là nằm trong khoảng từ áp suất thường đến 90kg/cm² (0 đến 8,7MPa).

Chất lỏng sản phẩm phản ứng tháo ra từ đáy của thùng loại khí 20 được cấp vào cột tách etylen 30 bởi đường ống 22. Trong cột tách etylen 30, etylen được chưng cất và được tách ra khỏi phần cất đỉnh cột, và etylen được tuần hoàn và được cấp vào thiết bị phản ứng 10 qua đường ống tuần hoàn 31 và đường ống cấp thứ nhất 12. Chất lỏng sản phẩm phản ứng đã được loại bỏ etylen được tháo ra từ cột đáy.

Trong số các điều kiện vận hành của cột tách etylen 30, áp suất đỉnh cột thường nằm trong khoảng từ áp suất thường đến 30kg/cm² (0 đến 2,8MPa), và tốt

hơn là nằm trong khoảng từ áp suất thường đến 20kg/cm^2 (0 đến 1,9 MPa) và tỷ số hồi lưu (R/D) thường nằm trong khoảng từ 0 đến 500, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 100. Số lượng đĩa lý thuyết thường nằm trong khoảng từ 2 đến 20.

Chất lỏng sản phẩm phản ứng mà etylen đã được chưng cất và được tách ra trong cột tách etylen 30 được tháo ra khỏi phần đáy cột của cột tách etylen 30, và được cấp vào cột tách điểm sôi cao 40 bởi đường ống 32. Trong cột tách điểm sôi cao 40, thành phần điểm sôi cao (HB: high boiler) được tháo ra khỏi phần đáy cột qua đường ống 42 bằng cách chưng cất. Ngoài ra, sản phẩm chưng cất trong đó thành phần điểm sôi cao đã được tách ra được ra khỏi phần đỉnh cột qua đường ống 41.

Trong số các điều kiện vận hành của cột tách điểm sôi cao 40, áp suất đỉnh cột thường nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10kg/cm^2 (-0,09 đến 0,9MPa), và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 5kg/cm^2 (-0,05 đến 0,4MPa) và tỷ số hồi lưu (R/D) thường nằm trong khoảng từ 0 đến 100, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 20. Số lượng đĩa lý thuyết thường nằm trong khoảng từ 3 đến 50.

Sau đó, sản phẩm chưng cất tháo ra khỏi phần đỉnh cột của cột tách điểm sôi cao 40 được cấp vào cột tách hexen 50 bởi đường ống 41. Trong cột tách hexen 50, 1-hexen được chưng cất từ đường ống 51 ở phần cát đỉnh cột. Ngoài ra, dung môi phản ứng, ví dụ, n-heptan được tháo ra khỏi phần đáy cột của cột tách hexen 50, và được tuần hoàn và được cấp để làm dung môi phản ứng vào thiết bị phản ứng 10 qua đường ống tuần hoàn dung môi 52, bơm 13c, và đường ống cấp thứ hai 13.

Trong số các điều kiện vận hành của cột tách hexen 50, áp suất đỉnh cột thường nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10kg/cm^2 (-0,09 đến 0,9MPa), và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 5kg/cm^2 (-0,05 đến 0,4MPa) và tỷ số hồi lưu (R/D) thường nằm trong khoảng từ 0 đến 100, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 20. Số lượng đĩa lý thuyết thường nằm trong khoảng từ 5 đến 100.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả cụ thể hơn dựa trên các ví dụ. Ngoài ra, sáng chế không chỉ giới hạn ở các ví dụ ở dưới miễn là không vượt quá phạm vi của sáng chế.

Trong các ví dụ ở dưới, crom(III)-2-ethylhexanoat được sử dụng làm hợp chất chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a) có một nguyên tử crom trong hợp chất này và do đó tỷ lệ mol của hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) và hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2) so với hợp chất chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a) sẽ là tỷ lệ mol của hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) và hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai ((d)-2) so với nguyên tử kim loại chuyển tiếp trong hệ phản ứng.

Ví dụ 1

Tạo ra dung dịch chất xúc tác

Bình cầu ba cổ làm bằng thủy tinh dung tích 500mL có máy khuấy, đã được nung nóng và được làm khô ở 140°C trong 2 giờ được nạp 0,37g (3,9mmol) 2,5-đimetylpyrrol và 234mL n-heptan dưới môi trường khí nitơ, và 8,9mL (3,9mmol) trietyl nhôm đã được pha loãng bằng n-heptan tới 50g/L được bổ sung vào. Sau đó, bình cầu này được ngâm trong bể dầu, tiếp đó nhiệt độ được nâng lên, và việc hồi lưu n-heptan được thực hiện ở 98°C trong 3 giờ dưới môi trường khí nitơ để nhờ đó tạo ra dietyl nhôm (2,5-đimetylpyrrolit) (b) dưới dạng hợp chất chứa nguyên tử nitơ. Sau đó, bình cầu được làm nguội xuống 80°C. Sau đó, 6,3mL (0,65mmol) crom(III)-2-ethylhexanoat (a) đã được pha loãng bằng n-heptan tới 50g/L được bổ sung vào. Sau khi bổ sung, toàn bộ hỗn hợp này được đun nóng và được khuấy ở 80°C trong 30 phút dưới môi trường khí nitơ để tạo ra dung dịch chất xúc tác. Sau đó, dung dịch chất xúc tác này được pha loãng bằng n-heptan để sao cho nồng độ crom(III)-2-ethylhexanoat (a) sẽ đạt 0,88g/L. Ngoài ra, để làm n-heptan, đã được loại nước bằng sàng phân tử 4A được sử dụng (đã được loại nước được sử dụng là n-heptan được kể đến ở dưới).

Tạo ra hexen

Sau đó, cụm nồi hấp dung tích 500mL đã được nung nóng và được làm khô ở 140°C trong 2 giờ được lắp ráp trong khi nóng và tiến hành hút thay thế chân không bằng nitơ. Các công đoạn sau đây được tiến hành dưới môi trường khí nitơ nhằm tránh oxy và hơi ẩm trộn vào. Ống cấp chất xúc tác được trang bị đĩa dễ nứt chịu áp được gắn vào nồi hấp này. Ống cấp này được nạp 2mL dung dịch chất xúc tác đã tạo ra ở trên. Bên trong nồi hấp này được nạp n-heptan và các dung dịch đã pha loãng bằng n-heptan tương ứng của trietyl nhôm (c), dietyl nhôm clorua ((d)-1), và 1,1,2,2-tetracloetan ((d)-2) để đạt được các tỷ lệ mol như được thể hiện trong Bảng 1. Tổng lượng n-heptan để làm dung môi phản ứng sẽ là 168mL ở bên trong (bao gồm n-heptan cùng với mỗi thành phần chất xúc tác đã được pha loãng) và ngoài ra, 5mL n-undecan (đã được loại nước bằng sàng phân tử 4A) để sử dụng làm chất chuẩn nội trong phép phân tích thành phần bằng phép sắc ký khí được nạp vào bên trong của nồi hấp này.

Sau khi nồi hấp được nung nóng lên 140°C, etylen được đưa vào từ ống cấp chất xúc tác và phản ứng trùng hợp ở mức thấp của etylen được khơi mào. Trong khi phản ứng, nhiệt độ trong nồi hấp này được duy trì ở 140°C và áp suất tổng cộng được duy trì ở 7MPa.

Sau 60 phút, dừng việc đưa vào và khuấy etylen và, ngay lập tức sau khi nồi hấp được làm lạnh nhanh, toàn bộ lượng khí được lấy mẫu từ đầu phun pha hơi. Sau đó, chất lỏng phản ứng được lấy mẫu và thực hiện việc phân tích thành phần của mỗi mẫu bằng phép sắc ký khí. Ngoài ra, sau khi chất lỏng phản ứng được lọc và được làm khô, trọng lượng polyme có trong chất lỏng phản ứng được xác định.

Hoạt tính xúc tác được xác định bằng cách chia trọng lượng (đơn vị: g) của sản phẩm phản ứng đã được tạo ra bởi phản ứng trong 60 phút cho lượng (đơn vị: g) nguyên tử kim loại chuyển tiếp trong kim loại chuyển tiếp thành phần chất xúc tác (a) được sử dụng trong phản ứng này.

Bảng 1 thể hiện tỷ lệ mol của mỗi thành phần chất xúc tác và các kết quả thu được.

Trong bảng này, lượng (d) trong “((d)-2)/(d)” thể hiện tổng lượng của ((d)-1) và ((d)-2).

Ví dụ 2

Toàn bộ các công đoạn được thực hiện theo cùng cách như trong ví dụ 1 chỉ khác là tỷ lệ mol của 1,1,2,2-tetracloetan ((d)-2) để nạp vào bên trong của nồi hấp được thay đổi thành 1mol tính theo 1mol crom(III) 2-ethylhexanoat (a). Bảng 1 đưa ra các kết quả thu được.

Ví dụ 3

Toàn bộ các công đoạn được thực hiện theo cùng cách như trong ví dụ 1 chỉ khác là tỷ lệ mol của 1,1,2,2-tetracloetan ((d)-2) để nạp vào bên trong của nồi hấp được thay đổi thành 2mol tính theo 1mol crom(III) 2-ethylhexanoat (a). Bảng 1 đưa ra các kết quả thu được.

Ví dụ so sánh 1

Toàn bộ các công đoạn được thực hiện theo cùng cách như trong ví dụ 1 chỉ khác là 1,1,2,2-tetracloetan ((d)-2) không được nạp bên trong của nồi hấp. Bảng 1 đưa ra các kết quả thu được.

Lượng thành phần hydrocacbon béo có 6 nguyên tử cacbon (C6, tính theo % khối lượng) trong sản phẩm được tạo ra và lượng (tính theo % khối lượng) 1-hexen có trong C6 này được xác định bằng phép sắc ký khí.

Bảng 1

	Các hợp phần chất xúc tác (tỷ lệ mol)					((d)- 2)/(d) [%mol]	Hoạt tính xúc tác [g/g- Cr]	Thành phần C6 trong sản phẩm [% khối lượng]	1- hexen có trong C6 [% khối lượng]
	(a)	(b)	(c)	((d)-1)	((d)-2)				
Ví dụ 1	1	6	42	12	0,5	4	276000	93,2	99,0
Ví dụ 2	1	6	42	12	1	8	314000	94,0	99,1
Ví dụ 3	1	6	42	12	2	14	350000	94,1	99,1
Ví dụ so sánh 1	1	6	42	12	0	0	207000	91,3	98,8

(a): crom(III) 2-etylhexanoat

(b): dietyl nhôm (2,5-dimetylpyrolit)

(c): trietyl nhôm

((d)-1): dietyl nhôm clorua

((d)-2): 1,1,2,2-tetracloetan

C6: hydrocacbon béo có 6 nguyên tử cacbon

Ví dụ 4

Toàn bộ các công đoạn được thực hiện theo cùng cách như trong ví dụ 1 chỉ khác là 1,1,2,2-tetracloetan ((d)-2) để nạp vào bên trong của nồi hấp được thay đổi thành hexachloroetan ((d)-2) và tỷ lệ mol của nó được thay đổi thành 1mol tính theo 1mol crom(III) 2-etylhexanoat (a). Bảng 2 đưa ra các kết quả thu được.

Ví dụ 5

Toàn bộ các công đoạn được thực hiện theo cùng cách như trong ví dụ 4 chỉ khác là tỷ lệ mol của hexachloroetan ((d)-2) để nạp vào bên trong của nồi hấp

được thay đổi thành 2mol tính theo 1mol crom(III) 2-ethylhexanoat (a). Bảng 2 đưa ra các kết quả thu được.

Ngoài ra, các kết quả của ví dụ so sánh 1 cũng được mô tả trong Bảng 2.

Bảng 2

	Các hợp phần chất xúc tác (tỷ lệ mol)					((d)- 2)/(d) [%mol]	Hoạt tính xúc tác [g/g- Cr]	Thành phần C6 trong sản phẩm [% khối lượng]	1- hexen có trong C6 [% khối lượng]
	(a)	(b)	(c)	((d)-1)	((d)-2)				
Ví dụ 4	1	6	42	12	1	8	257000	93,3	99,0
Ví dụ 5	1	6	42	12	2	14	260000	94,0	99,2
Ví dụ so sánh 1	1	6	42	12	0	0	207000	91,3	98,8

(a): crom(III) 2-ethylhexanoat

(b): dietyl nhôm (2,5-đimetylpyrolit)

(c): trietyl nhôm

((d)-1): dietyl nhôm clorua

((d)-2): hexacloroetan

C6: hydrocacbon béo có 6 nguyên tử cacbon

Ví dụ 6

Toàn bộ các công đoạn được thực hiện theo cùng cách như trong ví dụ 1 chỉ khác là tỷ lệ mol của trietyl nhôm (c) để nạp vào bên trong của nồi hấp được thay đổi thành 54 mol tính theo 1mol crom(III) 2-ethylhexanoat (a), dietyl nhôm clorua được thay đổi thành hexacloroetan ((d)-1), và tỷ lệ mol của nó được thay

đổi thành 6mol tính theo 1mol crom(III) 2-etylhexanoat (a). Bảng 3 đưa ra các kết quả thu được.

Ví dụ 7

Toàn bộ các công đoạn được thực hiện theo cùng cách như trong ví dụ 6 chỉ khác là tỷ lệ mol của 1,1,2,2-tetracloetan ((d)-2) để nạp vào bên trong của nồi hấp được thay đổi thành 1mol tính theo 1mol crom(III) 2-etylhexanoat (a). Bảng 3 đưa ra các kết quả thu được.

Ví dụ 8

Toàn bộ các công đoạn được thực hiện theo cùng cách như trong ví dụ 6 chỉ khác là tỷ lệ mol của 1,1,2,2-tetracloetan ((d)-2) để nạp vào bên trong của nồi hấp được thay đổi thành 2mol tính theo 1mol crom(III) 2-etylhexanoat (a). Bảng 3 đưa ra các kết quả thu được.

Ví dụ so sánh 2

Toàn bộ các công đoạn được thực hiện theo cùng cách như trong ví dụ 6 chỉ khác là 1,1,2,2-tetracloetan ((d)-2) không được nạp bên trong của nồi hấp. Bảng 3 đưa ra các kết quả thu được.

Phương pháp đo tốc độ suy hao nguyên tử clo

Sau khi 15mL dung dịch đã được tạo ra bằng cách pha loãng hexacloroetan bằng n-heptan tới 0,10mol/L được bổ sung vào 60mL dung dịch đã được tạo ra bằng cách pha loãng trietyl nhôm (c) bằng n-heptan tới 0,15mol/L, toàn bộ hỗn hợp này được khuấy ở 80°C trong 2 giờ, sau đó nồng độ còn lại của hexacloroetan được phân tích bằng phép sắc ký khí, và tốc độ suy hao nguyên tử clo mà ở đó nguyên tử clo của hexacloroetan đã được chiết bằng trietyl nhôm (c) được xác định theo lượng còn lại của hexacloroetan và thời gian phản ứng.

Khi 1,14mmol lượng còn lại của hexacloroetan được trừ ra khỏi 1,5mmol là lượng hexacloroetan được nạp, lượng hexacloroetan mà từ đó nguyên tử clo được

chiết được chỉ ra là 0,36mmol. Bằng cách chia trị này cho 2 giờ là thời gian phản ứng, cho thấy tốc độ suy hao nguyên tử clo của hexachloroetan là 0,18mmol/h.

Tương tự, kết quả của việc xác định tốc độ suy hao nguyên tử clo của 1,1,2,2-tetrachloroetan, cho thấy tốc độ này là 0mmol/h (tham chiếu: trong cùng các công đoạn, khi nhiệt độ được thay đổi từ 80°C lên 140°C, tốc độ suy hao nguyên tử clo của 1,1,2,2-tetrachloroetan được tăng lên 0,6mmol/h).

Do đó, ((d)-1) là hexachloroetan và ((d)-2) là 1,1,2,2-tetrachloroetan.

Bảng 3

	Các hợp phần chất xúc tác (tỷ lệ mol)					((d)- 2)/(d) [%mol]	Hoạt tính xúc tác [g/g-Cr]	Thành phần C6 trong sản phẩm [% khối lượng]	1-hexen có trong C6 [% khối lượng]
	(a)	(b)	(c)	((d)-1)	((d)-2)				
Ví dụ 6	1	6	54	6	0,5	8	302000	93,8	99,0
Ví dụ 7	1	6	54	6	1	14	362000	94,1	99,1
Ví dụ 8	1	6	54	6	2	25	366000	94,6	99,2
Ví dụ so sánh 2	1	6	54	6	0	0	270000	93,1	98,9

(a): crom(III) 2-ethylhexanoat

(b): diethyl nhôm (2,5-đimethylpyrolit)

(c): triethyl nhôm

((d)-1): hexachloroetan

((d)-2): 1,1,2,2-tetrachloroetan

C6: hydrocacbon béo có 6 nguyên tử cacbon

Ví dụ 9

Trong ví dụ 1, quá trình tạo ra dung dịch chất xúc tác không được tiến hành và 0,95mL dung dịch đã pha loãng bằng n-heptan (1,84g/L, 0,199g/L của nguyên tử crom) chứa crom(III) 2-ethylhexanoat (a), 1,0mL dung dịch đã pha loãng bằng n-heptan (5,16g/L) chứa hexacloroetan ((d)-1), và 0,5mL dung dịch đã pha loãng bằng n-heptan (3,66 g/L) chứa 1,1,2,2-tetracloetan ((d)-2) được nạp vào ống cấp chất xúc tác được trang bị đĩa để nứt chịu áp.

Bên trong nồi hấp này được nạp n-heptan và các dung dịch đã pha loãng bằng n-heptan tương ứng chứa 2,5-dimethylpyrol (b) và trietyl nhôm (c) để đạt được các tỷ lệ mol được mô tả trong Bảng 4. Lượng n-heptan để làm dung môi phản ứng được kiểm soát tới mức 167,55mL tổng cộng ở bên trong của nồi hấp này. Các công đoạn còn lại được thực hiện theo cùng cách như trong ví dụ 1. Bảng 4 đưa ra các kết quả thu được.

Ví dụ so sánh 3

Toàn bộ các công đoạn được thực hiện theo cùng cách như trong ví dụ 9 chỉ khác là dung dịch đã pha loãng bằng n-heptan (3,66 g/L) chứa 1,1,2,2-tetracloetan ((d)-2) không được nạp vào ống cấp chất xúc tác được trang bị đĩa để nứt chịu áp của nồi hấp và lượng n-heptan để làm dung môi phản ứng để nạp được thay đổi thành 168,05mL tổng cộng ở bên trong của nồi hấp này. Bảng 4 đưa ra các kết quả thu được.

Ví dụ so sánh 4

Toàn bộ các công đoạn được thực hiện theo cùng cách như trong ví dụ 9 chỉ khác là lượng dung dịch đã pha loãng bằng n-heptan (3,66 g/L) chứa 1,1,2,2-tetracloetan ((d)-2) để nạp vào ống cấp chất xúc tác được trang bị đĩa để nứt chịu áp của nồi hấp được thay đổi thành 1,5mL và lượng n-heptan để làm dung môi phản ứng để nạp được thay đổi thành 166,55mL tổng cộng ở bên trong của nồi hấp này. Bảng 4 đưa ra các kết quả thu được.

Fig.2 thể hiện mối liên quan giữa ((d)-2)/(d) [%mol] và hoạt tính xúc tác [g/g-Cr] trong Ví dụ 9 và các ví dụ so sánh 3 và 4.

Bảng 4

	Các hợp phần chất xúc tác (tỷ lệ mol)					((d)- 2)/(d) [%mol]	Hoạt tính xúc tác [g/g-Cr]	Thành phần C6 trong sản phẩm [% khối lượng]	1-hexen có trong C6 [% khối lượng]
	(a)	(b)	(c)	((d)-1)	((d)-2)				
Ví dụ 9	1	6	60	6	3	33	370000	95,2	99,3
Ví dụ so sánh 3	1	6	60	6	0	0	358000	93,8	99,1
Ví dụ so sánh 4	1	6	60	6	9	60	254000	96,6	99,4

(a): crom(III) 2-ethylhexanoat

(b): 2,5-đimetylpyrrol

(c): trietyl nhôm

((d)-1): hexacloroetan

((d)-2): 1,1,2,2-tetracloetan

C6: hydrocacbon béo có 6 nguyên tử cacbon

Ví dụ 10

Trong ví dụ 1, quá trình tạo ra dung dịch chất xúc tác không được tiến hành và 0,95mL dung dịch đã pha loãng bằng n-heptan (1,84g/L, 0,199g/L là nguyên tử crom) of crom(III) 2-ethylhexanoat (a) và 0,1mL of an dung dịch đã pha loãng bằng n-heptan (3,68 g/L) chứa 1,1,2,2-tetracloetan ((d)-2) được nạp vào ống cấp chất xúc tác được trang bị đĩa để nút chịu áp.

Bên trong nồi hấp này được nạp, n-heptan và các dung dịch đã pha loãng bằng n-heptan tương ứng chứa 2,5-đimetylpyrrol (b), trietyl nhôm (c), và dietyl nhôm clorua ((d)-1) để đạt được các tỷ lệ mol được mô tả trong Bảng 5. Lượng n-heptan để làm dung môi phản ứng được kiểm soát tới mức 168,95mL tổng cộng ở

bên trong của nồi hấp này. Các công đoạn còn lại được thực hiện theo cùng cách như trong ví dụ 1. Bảng 5 đưa ra các kết quả thu được.

Ví dụ 11

Toàn bộ các công đoạn được thực hiện theo cùng cách như trong ví dụ 10 chỉ khác là lượng dung dịch đã pha loãng bằng n-heptan (3,68 g/L) chứa 1,1,2,2-tetracloetan ((d)-2) để nạp vào ống cấp chất xúc tác được trang bị đĩa để nứt chịu áp của nồi hấp được thay đổi thành 1,0mL và lượng n-heptan để làm dung môi phản ứng để nạp được thay đổi thành 168,05mL tổng cộng ở bên trong của nồi hấp này. Bảng 5 đưa ra các kết quả thu được.

Ví dụ 12

Toàn bộ các công đoạn được thực hiện theo cùng cách như trong ví dụ 10 chỉ khác là lượng dung dịch đã pha loãng bằng n-heptan (3,68g/L) chứa 1,1,2,2-tetracloetan ((d)-2) để nạp vào ống cấp chất xúc tác được trang bị đĩa để nứt chịu áp của nồi hấp được thay đổi thành 1,6mL và lượng n-heptan để làm dung môi phản ứng để nạp được thay đổi thành 167,45mL tổng cộng ở bên trong của nồi hấp này. Bảng 5 đưa ra các kết quả thu được.

Ví dụ so sánh 5

Toàn bộ các công đoạn được thực hiện theo cùng cách như trong ví dụ 10 chỉ khác là dung dịch đã pha loãng bằng n-heptan (3,68g/L) chứa 1,1,2,2-tetracloetan ((d)-2) không được nạp vào ống cấp chất xúc tác được trang bị đĩa để nứt chịu áp của nồi hấp và lượng n-heptan để làm dung môi phản ứng để nạp được thay đổi từ 168,95mL tổng cộng thành 169,05mL tổng cộng ở bên trong của nồi hấp này. Bảng 5 đưa ra các kết quả thu được.

Ví dụ so sánh 6

Toàn bộ các công đoạn được thực hiện theo cùng cách như trong ví dụ 10 chỉ khác là lượng dung dịch đã pha loãng bằng n-heptan (3,68 g/L) chứa 1,1,2,2-

tetracloetan ((d)-2) để nạp vào ống cấp chất xúc tác được trang bị đĩa để nứt chịu áp của nồi hấp được thay đổi thành 2,5mL và lượng n-heptan để làm dung môi phản ứng để nạp được thay đổi thành 166,55mL tổng cộng ở bên trong của nồi hấp này. Bảng 5 đưa ra các kết quả thu được.

FIG. 3 thể hiện mối liên quan giữa ((d)-2)/(d) [%mol] và hoạt tính xúc tác [g/g-Cr] trong các ví dụ 10 tới 12 và các ví dụ so sánh 5 và 6.

Bảng 5

	Các hợp phần chất xúc tác (tỷ lệ mol)					((d)- 2)/(d) [%mol]	Hoạt tính xúc tác [g/g-Cr]	Thành phần C6 trong sản phẩm [% khối lượng]	1-hexen có trong C6 [% khối lượng]
	(a)	(b)	(c)	((d)-1)	((d)-2)				
Ví dụ 10	1	6	48	12	0,6	5	276000	93,3	98,9
Ví dụ 11	1	6	48	12	6	33	336000	95,5	99,3
Ví dụ 12	1	6	48	12	9,7	45	288000	96,1	99,4
Ví dụ so sánh 5	1	6	48	12	0	0	227000	92,6	98,8
Ví dụ so sánh 6	1	6	48	12	15	56	53000	98,6	99,6

(a): crom(III) 2-etylhexanoat

(b): 2,5-đimetylpyrrol

(c): trietyl nhôm

((d)-1): dietyl nhôm clorua

((d)-2): 1,1,2,2-tetracloetan

C6: hydrocacbon béo có 6 nguyên tử cacbon

Từ các kết quả nêu trên, có thể thấy rằng hoạt tính xúc tác có thể được tăng và hiệu suất và độ chọn lọc đối với oligome α -olefin có thể được nâng cao bằng cách sử dụng hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất ((d)-1) và hợp chất chứa

nguyên tử clo thứ hai ((d)-2) theo tỷ lệ đã định trước để làm các hợp chất chứa nguyên tử clo (d).

Mặc dù sáng chế đã được mô tả một cách chi tiết và có dựa vào các phương án cụ thể của nó, song điều rõ ràng đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này là có thể có các cải biến và các thay đổi khác nhau mà không nằm ngoài phạm vi của nó.

Các số chỉ dẫn

10: Thiết bị phản ứng

10a: Máy khuấy

20: Thùng loại khí

30: Cột tách etylen

40: Cột tách điểm sôi cao

50: Cột tách hexen

60: Máy nén

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất oligome α -olefin bao gồm bước thực hiện phản ứng trùng hợp ở mức thấp α -olefin với sự có mặt của chất xúc tác chứa hợp chất chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a), hợp chất chứa nguyên tử nitơ (b), hợp chất alkyl nhôm (c), và hợp chất chứa nguyên tử clo (d) và dung môi phản ứng,

trong đó:

oligome α -olefin là 1-hexen,

hợp chất chứa nguyên tử clo (d) chứa ít nhất hai hợp chất là hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất (d)-1 và hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai (d)-2, ở dạng kết hợp như được xác định trong các mục (1) tới (3) dưới đây, và

hợp chất chứa nguyên tử clo (d) được cấp vào hệ phản ứng trùng hợp ở mức thấp sao cho hàm lượng của hợp chất chứa nguyên tử clo (d) tính theo nguyên tử kim loại chuyển tiếp trong hệ phản ứng trùng hợp ở mức thấp này nằm trong khoảng từ 2 đương lượng mol đến 50 đương lượng mol, và tỷ lệ của hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai (d)-2 so với tổng lượng hợp chất chứa nguyên tử clo (d) nằm trong khoảng từ 1%mol đến 49%mol:

- (1) hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất (d)-1 là diethyl nhôm clorua và hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai (d)-2 là 1,1,2,2-tetracloetan;
- (2) hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất (d)-1 là diethyl nhôm clorua và hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai (d)-2 là hexacloetan; và
- (3) hợp chất chứa nguyên tử clo thứ nhất (d)-1 là hexacloetan và hợp chất chứa nguyên tử clo thứ hai (d)-2 là 1,1,2,2-tetracloetan.

2. Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo điểm 1, trong đó hợp chất alkyl nhôm (c) là triethyl nhôm.

3. Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo điểm 1 hoặc 2, trong đó kim loại chuyển tiếp trong hợp chất chứa nguyên tử kim loại chuyển tiếp (a) chứa crom và hợp chất chứa nguyên tử nitơ (b) chứa hợp chất pyrol.

4. Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó α -olefin này là etylen.

FIG. 1

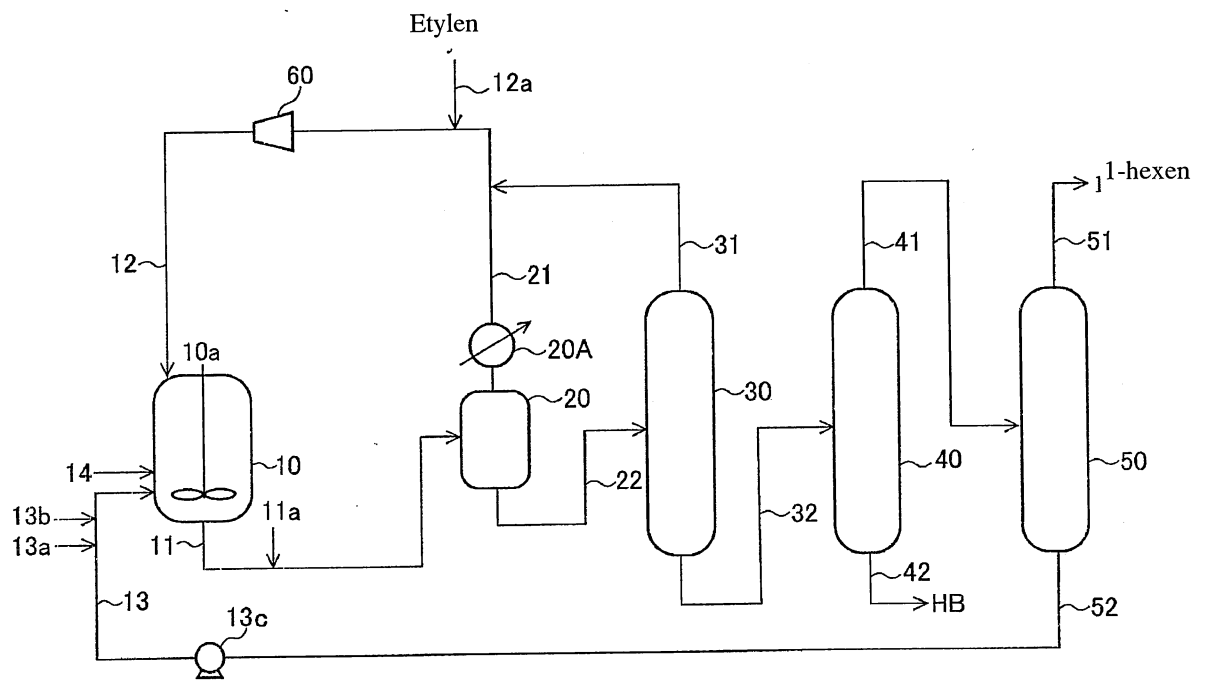


FIG. 2

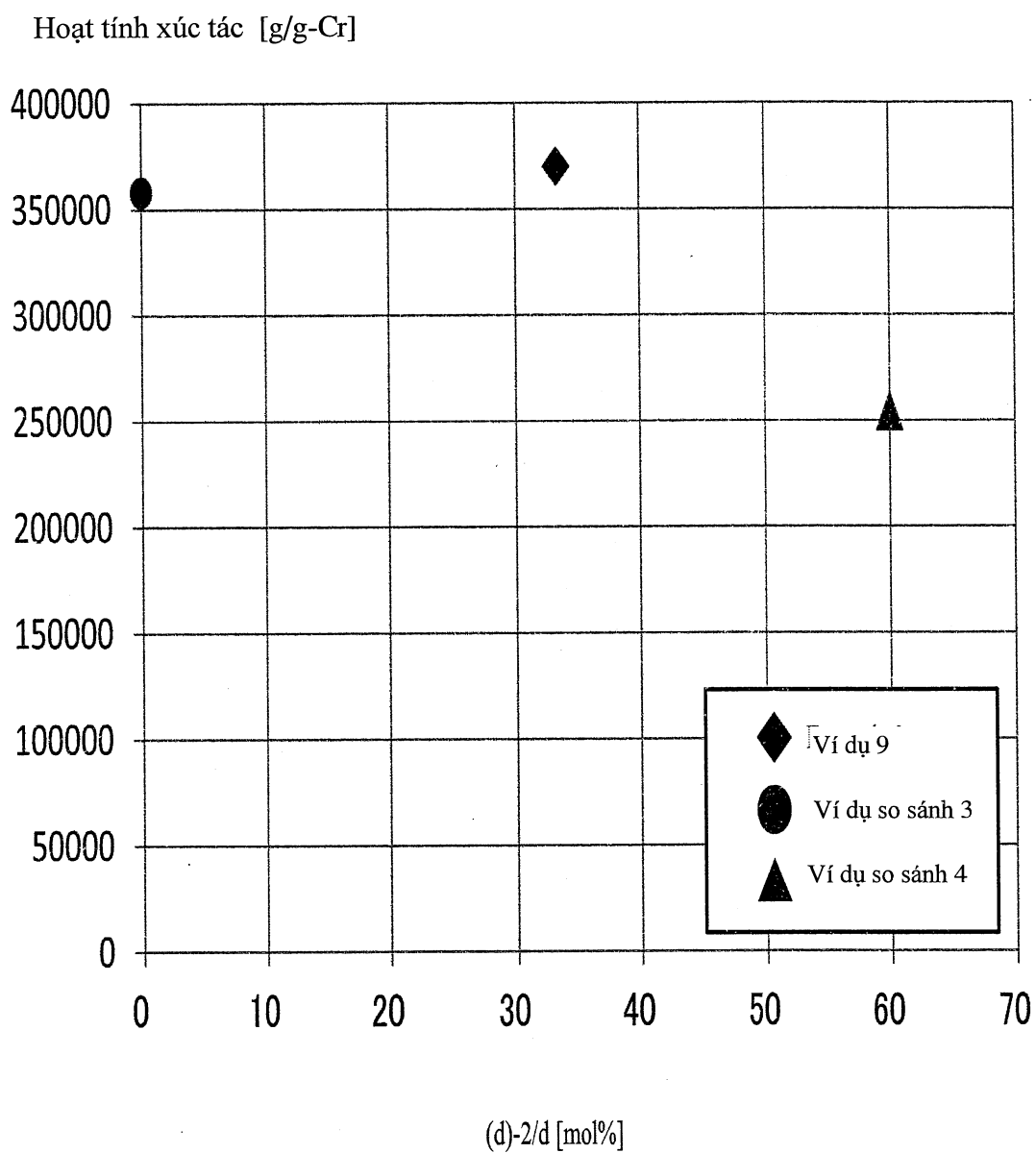


FIG. 3

